1868

Decrette



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

SYNTHÈSES

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

Présentées et soutenues à l'École supérieure de Pharmacie,

Le novembre 1868,

Pour obtenir le titre de pharmacien de 1[re] classe,

PAR

EDOUARD-MARIE DECRETTE

Né à Ris-Orangis (Seine-et-Oise).

DE QUELQUES

COMPOSÉS CYANIQUES



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE. 31

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur,
Buignet, professeur titulaire,
Chatin, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM.	BUSSY	Chimie inorganique.
	BERTHELOT	Chimie organique.
	LECANU	Pharmacie.
	CHEVALLIER	Pharmacie.
	CHATIN	Botanique.
	A. MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
	N..	Toxicologie.
	BUIGNET	Physique.
	PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Régnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota.—*L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE, A MA MÈRE

A MON FRÈRE & MES SŒURS

A MON BEAU-FRÈRE

LE D[r] LAMIRE

A MES NIÈCES

A M. BOUCHARDAT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

A M. PRUD'HOMME

PROFESSEUR DE MATHÉMATIQUES AU COLLÈGE DE SAINT-VINCENT, SENLIS (OISE).

A MES PARENTS

A MES AMIS

PREPARATIONS

I. Vinaigre camphré.

Acide acétique cristallisable..	20 gr.
Camphre.	20 »
Vinaigre blanc.	800 »

II. Vinaigre scillitique.

Squames de scilles sèches. . .	100 »
Vinaigre blanc.	1200 »

III. Vinaigre Rosat.

Pétales secs de roses rouges. .	100 »
Vinaigre blanc.	1200 »

IV. Vinaigre distillé.

Vinaigre de vin.	2000 »

V. Essai des vinaigres.

Déterminer la nature et la proportion de ses principes constituants essentiels.

VI. Acide prussique médicinal.

Cyanure de mercure..	200 gr.
Chlorhydrate d'ammoniaque..	90 »
Acide chlorhydrique à 1,17. .	180 »

VII. Cyanure de potassium.

Ferrocyanure de potassium.. .	1000 »

VIII. Cyanure ferroso-ferrique.

Solution officinale de perchlorure de fer.	300 »
Ferrocyanure de potassium. .	500 »

IX. Cyanure de zinc.

Sulfate de zinc pur..	200 »
Cyanure de potassium.	200 »

X. Cyanure de mercure.

Deutoxyde de mercure.. . . .	300 »
Bleu de Prusse..	400 »

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.



AVANT-PROPOS

L'étude du sujet que j'aborde serait des plus longues et des plus pénibles si je cherchais à compiler et à rassembler tous les mémoires et les rapports publiés sur les composés du cyanogène. Le temps et les matériaux me feraient défaut, et mes forces ne répondraient point à l'étendue du travail que j'aurais à soutenir.

Je serai donc obligé, dans cette dissertation, de me borner et de ne parler avec détails que de quelques composés cyaniques des plus usuels et des plus employés en chimie et en pharmacie.

Je m'arrêterai à cinq des produits qui dérivent du cyanogène : l'acide cyanhydrique, le cyanure de potassium, le cyanure de zinc, le cyanure de mercure et le bleu de Prusse.

Toutefois, avant d'entrer dans l'examen spécial de chacun de

ces produits, je dois parler de ce radical si curieux qui les engendre, c'est-à-dire du cyanogène.

Je serai aussi obligé d'énumérer les propriétés principales de certains composés cyaniques remarquables, que je ne pourrais séparer de l'étude de ceux sur lesquels je dois principalement m'étendre. J'entre donc en matière par l'examen du cyanogène.

CYANOGÈNE

Cy ou $C^2Az = 26$ ou 325

I. — HISTORIQUE. — ÉTYMOLOGIE. — SYNONYMIE.

Le cyanogène ou azoture de carbone doit son nom à la propriété qu'il possède de pouvoir donner naissance, par suite de diverses réaction chimiques, au bleu de Prusse (κυανος, *bleu ;* γιγνομαι, *engendrer*).

Il fut découvert en 1815 par Gay-Lussac, qui reconnut dans ce composé les allures d'un corps simple, tel que le chlore, le brome, l'iode, toutes les fois qu'il n'est point altéré dans sa composition par les agents physiques ou chimiques.

C'est le premier radical composé que l'on soit parvenu à isoler. Dès lors, on lui donna un nom et un symbole rappelant celui d'un corps simple : *Cyanogène* = Cy.

II. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET ORGANOLEPTIQUES.

Pur, le cyanogène est incolore et gazeux à la température ordinaire, mais par la compression et le refroidissement on peut le liquéfier et le solidifier. On réalise cette expérience en utilisant le froid produit par l'évaporation de l'acide sulfureux liquide, ainsi que l'a démontré, pour la première fois, M. Bussy. On peut encore comprimer le gaz cyanogène dans un tube de Faraday contenant du cyanure de mercure : on chauffe ce composé dans l'une des

branches du tube ; le cyanogène se dégage et exerce sur sa propre vapeur une pression qui, portée à 4 atmosphères environ, suffit pour donner du cyanogène liquéfié, lequel distille dans l'autre branche plongée dans un mélange de glace et de sel, sous la forme d'un liquide incolore très-mobile et d'une densité de 0,86 ; un léger abaissement de température suffit pour le solidifier.

Le cyanogène gazeux a une odeur vive et pénétrante, et sa dissolution aqueuse est d'une saveur forte et piquante. Sa densité est de 1.8054, nombre qui correspond assez exactement avec celui que donne le calcul suivant basé sur cet axiome de physique : « *A volumes égaux, les densités des corps sont proportionnelles à leurs poids.* » Or le symbole Cy = 26, et représente le poids de deux volumes de vapeurs, d'où, en comparant ce nombre avec la densité de l'oxygène = 1.1057, et le nombre 16, qui représente le poids de 2 volumes de ce corps, nous aurons l'équation suivante, dans laquelle x représente la densité cyanogène :

$$\frac{16}{1.1057} = \frac{26}{x} \quad \text{d'où } x = 1,7969.$$

On voit, dans ce petit calcul, un moyen très-simple de trouver la densité de vapeur des gaz, leur poids atomique et le nombre de volumes qu'il représente étant connus.

L'eau à la température de 20 degrés dissout quatre fois et demie son volume de cyanogène, mais cette dissolution, comme nous le verrons tout à l'heure, est très-peu stable ; l'éther sulfurique, l'essence de térébenthine, en dissolvent pour le moins autant ; l'alcool pur en retient 23 fois son volume.

Enfin le cyanogène rougit faiblement la teinture de tournesol, et brûle à l'air avec une flamme pourpre et bleuâtre ; il est peu décomposable par la chaleur seule.

III. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le cyanogène, avons-nous dit, est soluble dans l'eau, mais cette dissolution s'altère promptement; sous l'influence de la lumière, elle se fonce en couleur et dépose des flocons bruns qui paraissent être du cyanogène combiné à de l'eau; en même temps, elle perd son odeur propre, et devient alcaline au papier rouge de tournesol; plusieurs corps prennent alors naissance, des acides carbonique, formique et cyanhydrique, ainsi que de l'oxalate d'ammoniaque et de l'urée.

Tous ces corps, en effet, dérivent du cyanogène, comme le montrent les égalités suivantes :

Le cyanogène s'unissant à 4 équivalents d'eau donne de l'oxalate d'ammoniaque :

$$C^2Az + 4\,(HO) = AzH^4O,C^2O^3.$$

L'acide oxalique peut être dédoublé en acide carbonique et en acide formique :

$$2\,(C^2O^3,HO) = 2\,(CO^2) + C^2HO^3,HO.$$

Le carbonate d'ammoniaque provenant de ces réactions peut engendrer de l'urée et de l'eau :

$$2\,(AzH^4O,CO^2) = C^2O^2Az^2H^4 + 4\,HO.$$

Enfin le formiate d'ammoniaque, en perdant de l'eau, produit les éléments de l'acide cyanhydrique :

$$AzH^4O,C^2HO^3 = C^2AzH + 4\,HO.$$

Action des divers agents chimiques. — L'oxygène à la température ordinaire n'agit pas sur le cyanogène; mais si, dans un mélange des deux gaz, on fait passer l'étincelle électrique, il se produit une vive explosion, et les produits de leur combinaison sont : de l'acide

carbonique, de l'azote, ou quelques composés oxygénés de l'azote, mais en petite quantité.

L'oxygène naissant réagit encore sur le cyanogène, en présence d'une base forte, pour donner de l'acide cyanique qui s'unit à l'alcali.

L'hydrogène naissant se combine au cyanogène en produisant de l'acide cyanhydrique.

Le chlore sec et le cyanogène demeurent sans action réciproque; mais, s'ils sont humides et sous l'influence des rayons solaires, ils produisent à la longue un liquide jaune et une matière solide et blanche d'une composition encore incertaine. Enfin, à l'état naissant, ces deux corps se combinent avec formation de chlorure de cyanogène.

Il en est de même avec le brome et l'iode.

Le soufre s'unit au cyanogène combiné avec un métal; il en résulte du sulfure de cyanogène.

Les autres métalloïdes, phosphore, azote, bore, carbone, paraissent sans action, à chaud comme à froid, sur le corps qui nous occupe.

L'action du cyanogène sur les métaux, surtout ceux de la première section, est comparable à celle du chlore, et leur union directe donne des cyanures, dont plusieurs nous occuperont dans la suite.

L'acide sulfhydrique, en présence de l'eau, se combine lentement au cyanogène; on obtient, suivant les proportions des gaz mis en présence, deux composés, CyHS et Cy2HS, corps cristallisés en aiguilles très-fines et entrelacées, ne précipitant pas par le nitrate de plomb et ne donnant pas de bleu de Prusse par les persels de fer.

L'ammoniaque et le cyanogène réagissent dès qu'on les met en présence l'un de l'autre; on voit d'abord se former des vapeurs blanches qui disparaissent promptement, il y a une forte contraction de volume, et il se produit une matière solide, brune, composée de cyanogène, 2 volumes, et d'ammoniaque, 1 volume et demi;

ce corps, peu soluble dans l'eau, la colore cependant en brun foncé, et la liqueur ne produit pas de bleu de Prusse par les sels ferriques.

Les alcalis se comportent vis-à-vis du cyanogène, comme avec le chlore; en s'unissant, ces deux corps donnent des cyanures et des cyanates :

$$2\,(KO) + 2\,(Cy) = KO,CyO + KCy.$$
$$2\,(KO) + 2\,(Cl) = KO,ClO + KCl.$$

Enfin, la chimie organique nous offre de nombreux composés du cyanogène avec divers radicaux; l'essence de moutarde, par exemple, C^6H^5S, C^2AzS, est formée de sulfure d'allyle combiné au sulfure de cyanogène. Je ne ferai que nommer la cyaniline, combinaison du cyanogène et de l'aniline, la cyanocumine, la cyanotoluidine, etc., dont l'examen m'entraînerait au delà des bornes qui me sont assignées.

IV. — COMPOSITION. — ANALYSE. — ÉQUIVALENT.

La composition du cyanogène peut être déterminée par l'analyse endiométrique sur le mercure. On transforme le carbone en acide carbonique, dont on détermine le volume en l'absorbant par la potasse. L'azote restera seul après qu'on aura absorbé, au moyen de l'acide pyrogallique et de la potasse, tout l'oxygène en excès.

Voici comment on opère : dans l'eudiomètre à mercure, on introduit 1 volume de cyanogène et 3 volumes d'oxygène; après l'étincelle, le volume reste le même (total 4 volumes), et est composé de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'azote, plus 1 volume d'oxygène en excès. Par la potasse on absorbe l'acide carbonique; puis, par l'acide pyrogallique et la potasse on absorbe l'oxygène en excès : l'azote reste pur.

Cette analyse nous conduit aux résultats suivants : comme

2 volumes d'acide carbonique contiennent 1 volume de carbone et 2 volumes d'oxygène, le cyanogène contient :

Carbone. . .	1 volume	= 1 volume de cyanogène.
Azote.	1 —	

Cette condensation, lorsque les volumes des gaz sont égaux, est à noter, car elle fait exception à la loi de Gay-Lussac.

Remarque. — Il est bon, dans la pratique de cette analyse, d'ajouter au mélange gazeux 2 volumes environ de gaz oxygène et hydrogène produits par l'électrolyse de l'eau, dans le but d'activer et de rendre complète la combustion du mélange.

Comme vérification de cette analyse, ajoutons que la densité ou le poids de 1 volume de cyanogène est sensiblement égal à la somme des densités de 1 volume de carbone et de 1 volume d'azote.

0.829 densité du carbone.
+ 0.972 densité de l'azote.
= 1.801 densité approchée du cyanogène.

Enfin en se basant sur l'expérience, on donne au cyanogène le signe Cy ou C^2Az, dont le poids atomique pour deux volumes est de 26, le poids atomique de l'hydrogène étant 1, ou bien 325 pour 100 d'oxygène.

V. — PRÉPARATION.

Le carbone et l'azote ont trop peu d'affinité l'un pour l'autre pour s'unir directement et former ainsi du cyanogène ; il faut aider leur combinaison par la présence des métaux qui engendrent des cyanures, d'où l'on retire le cyanogène, soit directement, soit par des moyens détournés.

Je n'en dirai pas d'avantage sur la production du cyanogène, je

reviendrai à cette étude quand je traiterai des cyanures et de leur préparation. Pour le moment disons seulement que, dans les laboratoires on retire le cyanogène du cyanure de mercure. Ce corps étant bien desséché est introduit dans une cornue munie d'un tube abducteur destiné à conduire le gaz sous une cloche pleine de mercure ; on chauffe la cornue vers 300 à 350°, le cyanogène se dégage en abandonnant le mercure auquel il était combiné.

$$HgCy = Hg + Cy.$$

Toutefois cette décomposition n'est point aussi nette que l'indique la formule ci-dessus, car il reste souvent, au fond de la cornue où se trouvait le cyanure de mercure, une substance noire dont la composition a été trouvée identique avec celle du cyanogène, et que l'on regarde comme du cyanogène condensé n (C^2Az) : on lui donne le nom de *paracyanogène*.

On peut encore produire du cyanogène en chauffant, comme ci-dessus, un mélange de bichorure de mercure et de cyanure ou de cyanoferrure de potassium ; le cyanogène contient alors de l'azote.

VI. — ALTÉRATIONS.

Le cyanure de mercure neutre et parfaitement sec donne du cyanogène pur ; mais, s'il est humide, il fournit en outre de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, et de l'acide cyanhydrique.

VII. — USAGES, ACTION PHYSIOLOGIQUE.

Le cyanogène est un narcotique, son influence est des plus délétères sur les animaux, d'une action fort rapide produisant le coma plutôt que des convulsions, comme le font les composés cyaniques. Il n'a point été employé en médecine.

COMPOSÉS ACIDES DU CYANOGÈNE

Parmi les acides que peut former le cyanogène, un seul nous occupera particulièrement, c'est l'acide cyanhydrique C^2AzH. Je ne puis que nommer les autres tels que l'acide cyanique C^2AzO, l'acide cyanurique $C^6Az^3O^3,3HO$, l'acide fulminique $(C^2Az)^2O^2.2HO$. Enfin je dirai un mot des acides ferro et ferri-cyanhydrique quand je traiterai du bleu de Prusse.

ACIDE CYANHYDRIQUE

I. — HISTORIQUE. — SYNONYMIE.

$C^2AzH = 27$

En 1772, Guyton, étudiant le bleu de Prusse, y soupçonna la présence d'un acide particulier qu'il appela *prussique*, sans toutefois le faire connaître.

Scheele parvint à l'isoler en 1782, et le fabriqua par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur le charbon porté au rouge. Mais cet acide ne fut bien connu qu'à la suite des travaux de Gay-Lussac, dont le procédé de préparation, modifié par MM. Bussy et Buignet, est encore inscrit dans le Codex.

II. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET ORGANOLEPTIQUES.

A l'état anhydre, l'acide cyanhydrique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur caractéristique d'amandes amères, et d'une saveur âcre et très-caustique.

Sa densité à + 7° = 0.7958.
— à + 10° = 0.7590.
— à + 18° = 0.6970.

Il est très-volatil à la température ordinaire, et sa vapeur est à redouter : en s'évaporant il produit un froid tel qu'une goutte suspendue à l'extrémité d'une baguette de verre, et agitée dans l'air s'y solidifie : cette expérience même sauva la vie à un de nos plus illustres chimistes.

Lorsqu'il est pur, cet acide bout à 26°.50, et se solidifie à —15°, se prenant en une masse fibreuse ressemblant à de l'amiante. Sa densité de vapeur est voisine de 0.9437 ; cette vapeur est combustible et brûle avec une flamme bleuâtre.

Enfin l'acide cyanhydrique est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

III. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

La chaleur décompose incomplétement l'acide cyanhydrique ; ainsi, par son passage à travers un tube incandescent, on obtient du charbon, de l'hydrogène, de l'azote et de la vapeur d'acide cyanhydrique.

L'électricité le décompose en deux volumes d'hydrogène et deux volumes de cyanogène. Du reste, ses éléments sont si peu stables qu'on ne peut le conserver longtemps sans altération, même à l'abri du contact de l'air et de la lumière ; il commence par prendre une teinte brune qui se fonce de plus en plus, et se convertit en une masse noire très-légère, qui dégage une vive odeur d'ammoniaque (je remets entre les mains de MM. les examinateurs un flacon d'acide cyanhydrique provenant de nos travaux pratiques de première année, il ne contient plus que cette matière noire dont je viens de parler) : les produits formés ne sont plus que de l'ammoniaque en excès, du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'acide

azulmique de M. Boullay $C^{10}Az^4H^2$. On peut se rendre compte de cette réaction par la formule suivante :

$$6\,(C^2AzH) = AzH^3,C^2AzH + C^{10}Az^4H^2.$$

L'eau, l'alcool, le phosphore, et surtout des traces d'acides, retardent cette altération ; l'ammoniaque l'active au contraire; car, suivant M. Millon, elle est due à la formation de ce dernier corps.

La solution d'acide cyanhydrique obtenue par le procédé de Gea-Pessina se conserve, même à la lumière, et M. Baudrimont en possède un échantillon encore intact depuis vingt-cinq ans au moins. Il est à remarquer que la solution contient dans ce cas des traces d'acide chlorhydrique et d'acide ferrocyanhydrique, comme le démontrerait l'addition d'un sel de sesquioxyde de fer, en donnant du bleu de Prusse.

L'oxygène décompose l'acide cyanhydrique à une haute température pour le transformer en acide carbonique, en eau et en azote, avec des traces de vapeurs nitreuses.

L'hydrogène, le phosphore, l'azote et le carbone sont sans action sur lui.

Le chlore le fait passer à l'état de chlorure de cyanogène et d'acide chlorhydrique. Le brome agit d'une manière analogue.

Le soufre volatilisé dans sa vapeur l'absorbe pour donner un composé solide, probablement semblable à celui qui résulte de l'union du cyanogène avec l'acide sulfhydrique.

Les métaux décomposent cet acide comme l'acide chlorhydrique, et donnent lieu à des cyanures. L'action de l'acide cyanhydrique est cependant très-faible, puisqu'il ne rougit qu'à peine la teinture de tournesol, et qu'il ne décompose pas les carbonates.

Les oxydes sont décomposés par l'acide cyanhydrique avec formation de cyanures et élimination d'eau, qui parfois restant unie aux cyanures formés, les a fait regarder comme des cyanhydrates composés d'un oxyde métallique et d'acide cyanhydrique : hâtons-nous de dire que cette manière de voir est maintenant abandon-

née. Les cyanures obtenus ont la plus grande analogie avec les chlorures.

Quand il agit sur l'oxyde rouge de mercure, l'acide cyanhydrique dégage une telle chaleur, qu'une partie de l'oxyde est décomposée en laissant du mercure revivifié.

D'après M. Mialhe, cet acide transforme le calomel en bichlorure et en cyanure de mercure, avec production d'acide chlorhydrique; et ce dernier, en présence du cyanure mercurique, produit de l'acide prussique; l'action continuant entre le calomel et ce dernier donne lieu à la même série de phénomènes jusqu'à épuisement de tout le calomel.

Le mode d'action de ces deux corps a été expliqué d'une manière toute différente par MM. Bussy et Buignet dans leur travail sur l'acide cyanhydrique : au point de vue de ces deux chimistes, l'acide cyanhydrique n'a d'action sur le calomel que s'il est hydraté, et dans ce cas avec production de sublimé corrosif et de mercure métallique, mais non pas de cyanure mercurique.

Le bichlorure de mercure, de son côté, est promptement dissous par l'acide cyanhydrique, avec élévation de température; MM. Bussy et Buignet ont démontré que, dans cette circonstance, il n'y avait point de combinaison entre ces deux corps, mais qu'ils étaient seulement retenus par une sorte d'affinité physique, que l'on peut vaincre, en faisant intervenir un autre corps capable de s'unir au sublimé corrosif, par suite d'une affinité chimique. Ce fait même a suggéré à MM. Bussy et Buignet une heureuse modification dans le procédé de la préparation de l'acide cyanhydrique, comme nous le verrons dans la suite.

Les acides forts cèdent à l'acide cyanhydrique quatre équivalents d'eau, et le transforment en formiate d'ammoniaque :

$$C^2AzH + 4\,(HO) = AzH^4O,C^2HO^3.$$

Mais l'acide fort, décomposant le formiate, met l'acide formique en liberté, et s'unissant à l'oxyde d'ammonium, donne un sel ammoniacal.

CARACTÈRES SPÉCIFIQUES DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

On reconnaîtra le corps qui nous occupe, d'abord à son odeur particulière, et ensuite à l'aide des réactifs suivants :

1° *Azotate d'argent.* L'acide cyanhydrique saturé par un alcali donne avec ce réactif un précipité blanc caillebotté, insoluble dans l'acide azotique froid, soluble dans l'ammoniaque et le cyanure de potassium : il se distingue du chlorure d'argent en ce qu'il est soluble dans l'acide azotique bouillant, et que de plus la chaleur le décompose en cyanogène, brûlant avec une flamme pourpre, et en argent métallique.

2° *Sulfate ferroso-ferrique.* Ce même acide saturé par une base (potasse) donne avec ce réactif un précipité verdâtre, qui est un mélange de bleu de Prusse et de sesquioxyde de fer hydraté. Ce dernier, dissous par l'acide chlorhydrique, laisse apercevoir manifestement la belle coloration du bleu de Prusse.

3° *Sulfure d'ammonium.* L'acide cyanhydrique évaporé à siccité avec du sulfure d'ammonium donne du sulfocyanure d'ammonium, qui produit dans les solutions même très-étendues des persels de fer, une belle coloration rouge très-intense.

4° *Iode.* L'acide cyanhydrique transformé en cyanure d'argent, et légèrement chauffé avec de l'iode ou du biiodure de mercure, au-dessus duquel on place du bicarbonate de soude et un peu d'amiante, donne de l'iodure de cyanogène blanc-rosé, cristallisant en de longues aiguilles, que la moindre chaleur fait voyager dans le tube où il s'est déposé.

IV. — ÉQUIVALENT. — SYMBOLE. — ANALYSE.

L'acide cyanhydrique est représenté par le symbole CyH ou C^2AzH, dont le poids atomique est de 27, l'équivalent de l'hydrogène étant 1 : il serait de 337.50 si l'on prenait 100 pour l'équiva-

lent de l'oxygène. Cette formule correspond à quatre volumes de vapeurs, composés sans condensation de deux volumes de cyanogène et de deux volumes d'hydrogène. Ce nombre 27 représente la quantité d'acide qui sature 17 d'ammoniaque, 47 de potasse, 31 de soude, nombres qui représentent les équivalents de ces corps.

L'analyse de ce composé se fera comme celle des corps organiques, c'est-à-dire que l'on dosera le carbone et l'hydrogène en les transformant à l'aide du bioxyde de cuivre et de la chaleur en acide carbonique et en eau : l'azote mis en liberté sera dosé à l'état gazeux.

DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

1° *Procédé de Liebig.* — Si, dans une liqueur contenant de l'acide cyanhydrique saturé par une base (potasse), on verse du nitrate d'argent, le précipité qui tend à se former disparaîtra, car le cyanure d'argent est soluble dans le cyanure de potassium, et il se formera un sel double AgCy, KCy. Mais si à la liqueur on ajoute préalablement du chlorure de sodium, le chlorure d'argent ne précipitera qu'après la transformation complète de tout l'acide cyanhydrique en cyanure double ; dès lors l'apparition du précipité de chlorure d'argent servira d'indice pour le dosage de l'acide cyanhydrique.

On fait usage d'une burette graduée dans laquelle on verse la solution de nitrate d'argent :

3 gr. 13 de nitrate d'argent.
Eau distillée, Q. S. pour 100 centimètres cubes de liqueur.

D'autre part, on prend au moyen d'une pipette 10 centimètres cubes de l'acide à doser, on y ajoute 10 centimètres cubes d'une solution saturée de potasse, et 5 ou 6 gouttes d'une solution de sel marin.

On étend le tout d'une certaine quantité d'eau distillée dans un

vase conique destiné à cet usage, et l'on y verse goutte à goutte la liqueur d'argent, jusqu'à ce qu'apparaisse le précipité de chlorure d'argent ; chaque division de la burette représente 1 milligramme d'acide pur.

2° *Procédé de Gélis et Fordos.* — L'acide cyanhydrique et les cyanures alcalins donnent avec la teinture d'iode une solution limpide d'iodure de cyanogène et d'acide iodhydrique, ou d'iodure de potassium :

$$HCy + 2I = CyI + HI.$$
$$KCy + 2I = CyI + KI.$$

Si donc on verse de la teinture d'iode dans une dissolution d'acide cyanhydrique, il n'y aura coloration de la liqueur qu'après la transformation complète de l'acide cyanhydrique, en iodure de cyanogène et en acide iodhydrique; cette coloration brune de l'iode, déjà très-sensible, sera rendue bien plus manifeste par l'addition d'eau amidonnée, qui en présence de l'iode donnera à la liqueur la couleur bleue intense de l'iodure d'amidon.

On fait usage dans cette analyse des mêmes instruments que pour le procédé de Liebig : deux équivalents d'iode représentent un équivalent d'acide cyanhydrique; et la solution alcoolique d'iode :

Iode.	0 gr. 97.
Alcool.	24 gr.

ou mieux la solution d'iode dans l'iodure de potassium, est faite dans de telles proportions, que chaque division de la burette représente 1 milligramme d'acide cyanhydrique.

Disons, en passant, que pour le dosage du cyanure de potassium du commerce, on ajoute à la solution de cyanure une certaine quantité d'eau de Seltz pour transformer le carbonate de potasse qu'il peut contenir en bicarbonate : on évite par ce moyen l'absorption de l'iode à l'état d'iodure de potassium et d'iodate de potasse, ce qui apporterait une cause d'erreur dans le dosage.

3° *Procédé de MM. Bussy et Buignet.* — Ce procédé, surtout applicable au dosage des eaux distillées de laurier-cerise et d'amandes amères, consiste à transformer l'acide cyanhydrique en cyanure d'ammonium avec excès d'ammoniaque. Dans la liqueur (100 grammes d'eau de laurier-cérise par exemple, additionnés de 10 centimètres cubes d'ammoniaque), on verse, au moyen d'une burette graduée, une solution de sulfate de cuivre.

Sulfate de cuivre......	23 gr.
Eau distillée.........	Q. S. pour former 1 litre de liqueur.

Il se forme d'abord un cyanure double de cuivre et d'ammonium incolore, tant que tout l'acide cyanhydrique ne sera point transformé en cyanure double, mais alors une goutte de la solution saline donnera avec l'ammoniaque une coloration de bleu céleste, qui indiquera le terme de la réaction. Ici encore, chaque division de la burette représente 1 milligramme d'acide cyanhydrique anhydre.

On peut encore doser l'acide cyanhydrique à l'état de cyanure d'argent. Dans un acide dont on recherche le titre, on verse un excès de nitrate d'argent, puis de l'acide azotique pour rendre la liqueur acide ; on chauffe légèrement, et l'on reçoit le précipité sur un filtre taré ; on le lave, et on le pèse après l'avoir bien desséché au bain-marie. Le poids de cyanure d'argent multiplié par 0.2015, fait connaître la quantité d'acide cyanhydrique que contenait la liqueur.

V. — ÉTAT NATUREL. — PRODUCTION.

L'acide cyanhydrique existe à l'état libre dans la racine de manioc amère, *manihot utilissima*, *Euphorbiacées ;* les feuilles de laurier-cerise, les amandes amères, et celles de tous les fruits de la tribu de amygdalées produisent de l'acide cyanhydrique lorsqu'on vient à les broyer en présence de l'eau ; il n'y existe point à l'état libre, mais il provient d'une sorte de fermentation. Dans les amandes

amères, la synaptase agissant sur l'amygdaline, celle-ci se dédouble en essence d'amandes amères, en glycose et en acide cyanhydrique.

Cet acide peut prendre naissance dans une foule de circonstances, par suite de l'action, par exemple, de l'acide azotique sur les substances grasses ; le chloroforme et l'ammoniaque, réagissant l'un sur l'autre, peuvent aussi l'engendrer ; en effet, ces deux corps réunis donnent les éléments constituant des acides chlorhydrique et cyanhydrique :

$$\begin{array}{r|l} C^2H & Cl^3 \\ Az & H^3 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{C^2HAz + 3HCl} \end{array}$$

dès lors, en séparant les deux acides par la potasse, on aura du cyanure et du chlorure de potassium.

$$C^2HCl^3 + AzH^3 + 4\ (KO,HO) = C^2AzK + 3\ (KCl) + 8\ (HO).$$

Disons encore, pour terminer, que l'acide cyanhydrique prend aussi naissance par suite de la combustion du gaz à éclairage mal dépuré de ses produits ammoniacaux : on conçoit l'importance hygiénique de cette remarque.

VI. — PRÉPARATION.

Les procédés de préparation de l'acide cyanhydrique sont nombreux, mais deux surtout sont en usage dans la pratique pharmaceutique et dans les laboratoires du chimiste : à savoir, celui de Gea-Pessina, et celui de Gay-Lussac, modifié par MM. Bussy et Buignet.

1° *Procédé de Scheele.* — Il consiste à faire bouillir du bleu de Prusse avec du bioxyde de mercure pour donner naissance à du cyanure de mercure et à du peroxyde de fer ; le produit de cette première opération est ensuite additionné d'acide sulfurique et de limaille de fer, et distillé après sept ou huit heures de contact. Le

fer, l'eau et l'acide sulfurique produisent du sulfate de protoxyde de fer et de l'hydrogène qui réduit le peroxyde de fer pour donner une nouvelle quantité de protosulfate de fer ; le cyanure de mercure est changé en mercure réduit et en acide cyanhydrique qui distille dans le récipient. L'acide obtenu est hydraté.

2° *Procédé de Proust.* — On décompose le cyanure de mercure, dissous dans l'eau distillée, par l'acide sulfhydrique ; l'excès d'acide est absorbé par le carbonate de plomb, puis la liqueur filtrée donne un acide cyanhydrique hydraté contenant environ 1/12 d'acide pur.

3° *Procédé de Vauquelin.*—Ce chimiste agissait à sec, faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans un premier tube horizontal contenant du cyanure mercurique; là se formaient de l'acide cyanhydrique et du sulfure de mercure ; l'acide passait ensuite dans un second tube adapté au premier et rempli de carbonate de plomb, qui absorbait l'excès d'acide sulfhydrique, et se rendait dans un récipient disposé à cet effet. L'acide prussique obtenu était anhydre, mais cette préparation devenait coûteuse, car la décomposition du cyanure mercurique n'était jamais complète.

4° *Procédé de Kulhman.*—On fait passer du gaz ammoniaque sur du charbon porté au rouge dans un tube de porcelaine :

$$2\,(AzH^3) + 2\,C = C^2AzH, AzH^3 + 2\,H.$$

Il se produit ainsi du cyanure d'ammonium, d'où l'on retire l'acide cyanhydrique à l'aide de l'acide sulfurique étendu d'eau.

5° *Procédé de MM. Gauthier et Robiquet.* — Il consiste à décomposer le cyanure de potassium par l'acide tartrique.

6° *Procédé de Gea-Pessina.* — Gea-Pessina, pharmacien à Milan, a donné un moyen d'obtenir l'acide cyanhydrique inaltérable : toutefois, comme le produit de cette opération n'est pas constant, quant au rapport de l'eau et de l'acide pur qu'il contient, il est de

toute nécessité de le doser par un des moyens indiqués ci-dessus. Voici comment on opère :

R. Ferrocyanure de potassium.	18	parties.
Acide sulfurique à 66°.....	9	—
Eau..................	12	—

On étend l'acide sulfurique avec l'eau, et quand il est refroidi, on l'introduit dans une cornue de verre tubulée, que l'on place sur un bain de sable ; on y ajoute le ferrocyanure pulvérisé, et l'on agite avec une baguette de verre, de manière à obtenir un mélange exact. On adapte à la cornue une allonge et un récipient, et l'on lute les jointures avec du papier et de la colle. Après quinze ou seize heures, on entoure le récipient de glace, et l'on distille à une douce chaleur, de manière à retirer la plus grande partie du liquide.

Dans cette opération, le cyanure jaune que l'on peut regarder comme formé de cyanure de potassium et de cyanure de fer,

$$2\,KCy,\ FeCy. + 3\ aq.$$

est décomposé : une partie du cyanure de potassium reste combinée au cyanure de fer, et produit une sorte de cyanure double appelé *sel de Gea-Pessina* $2KCy(FeCy)^7$, qui reste dans le cornue ; l'autre partie du cyanure de potassium prend de l'hydrogène à l'eau de l'acide sulfurique, et lui cède en place son potassium, pour donner ainsi, par double échange, de l'acide cyanhydrique et du sulfate de potasse. On peut représenter cette réaction par l'équation suivante :

$$7\left\{2\,(KCy),\ FeCy\right\} + 12\,(SO^3,HO) = 12\,HCy + 12\,(KO,SO^3) + 2\,(KCy)\,7\,(FeCy).$$

L'acide obtenu, avons-nous dit, est inaltérable, car il contient des traces d'un acide minéral qui retarde sa décomposition. Liebig pense que cet acide est de l'acide sulfurique, entraîné par la distillation. J'ai indiqué plus haut qu'il peut aussi renfermer des traces d'acide ferrocyanhydrique capable d'engendrer du bleu de Prusse :

$$3\,(H^2,FeCy^3) + 2\,(Fe^2Cl^3) = 2\,(Fe^2)\,3\,(FeCy^3) + 6\,HCl.$$

Le rendement théorique est de 22.2 0/0 de prussiate jaune, M. Soubeiran en a retiré jusqu'à 19 00 d'acide cyanhydrique.

Il faut pour arriver à ce résultat bien diriger l'opération, en évitant surtout une trop forte chaleur, sans quoi l'on n'obtiendrait que de l'oxyde de carbone.

7° *Procédé de Gay-Lussac.*

R. Cyanure de mercure. . . .	3	parties.
Acide chlorhydrique à 22°.	2	—

D'après M. Soubeiran, on introduit le cyanure de mercure dans une cornue de verre tubulée, et l'on fait communiquer cette cornue avec un long tube de verre placé horizontalement, et dont le premier tiers, voisin de la cornue, est rempli de fragments de marbre; les deux autres tiers sont pleins de chlorure de calcium bien desséché. Le tube est fermé à son extrémité par un bouchon à travers lequel passe un petit tube courbé à angle droit, qui va plonger dans un flacon. L'appareil étant ainsi disposé, la cornue placée sur un fourneau, on entoure de glace le tube et le flacon ; on ajoute l'acide chlorhydrique en une seule fois, on le mélange exactement avec le cyanure, on ferme la tubulure de la cornue, et l'on chauffe légèrement. Il se produit du bichlorure de mercure et de l'acide cyanhydrique, celui-ci passe à la distillation, entraînant avec lui de l'eau et du gaz chlorhydrique. Ce gaz est fixé par le carbonate de chaux et l'eau provenant de la cornue, si bien que celle qui est mise en liberté par la réaction du carbonate de chaux et de l'acide chlorhydrique, est retenue par le chlorure de calcium. Les produits s'arrêtent dans le tube horizontal; quand on s'aperçoit que la quantité de matière déposée dans le tube est considérable, on suspend l'opération, on enlève la glace qui entoure le tube, et l'on chauffe doucement pour faire passer l'acide cyanhydrique dans le flacon. On recommence à chauffer, et ainsi de suite.

La formule suivante montre ce qui se passe, du moins en théorie :

$$HgCy + HCl = HgCl + HCy.$$

Il faut bien éviter un excès d'acide chlorhydrique, car, nous l'avons déjà vu, les acides forts transforment l'acide prussique en acide formique et en ammoniaque. Il faut de plus une grande prudence durant le cours de l'opération, pour se mettre à l'abri des émanations délétères de ce gaz : en cas d'accident, se hâter de respirer du chlore que l'on doit avoir à sa disposition.

Ainsi obtenu, l'acide cyanhydrique est étendu de neuf fois son poids d'eau pour lui donner le titre adopté dans la pratique médicale; puis on doit le garder dans des flacons de verre noir, à l'abri de la lumière.

Le rendement, par ce procédé, n'est que 53 p. 100 de ce qu'indique la théorie, parce que le bichlorure de mercure retient, comme je l'ai déjà dit, une partie de l'acide, par suite d'une affinité physique qui se développe entre ces deux corps; c'est pourquoi MM. Bussy et Buignet l'ont modifié par l'addition de chlorhydrate d'ammoniaque qui, en se combinant au bichlorure de mercure donne un composé défini qui est le *sel alembroth*, et laisse l'acide se dégager en liberté.

8° *Procédé de MM. Bussy et Buignet.* (Codex.)

R. Cyanure de mercure.	100 parties.
Chlorhydrate d'ammoniaque. .	45 —
Acide chlorhydrique à 1.17. . .	90 —

Réduisez chacun de ces sels en poudre fine, faites-en un mélange intime que vous introduirez dans une petite cornue tubulée. Adaptez au col de cette cornue un tube de 0,50 centimètres environ de longueur, sur 0,15 millimètres de diamètre. Remplissez le premier tiers de ce tube de fragments de marbre bien blanc, et les deux autres tiers avec des fragments de chlorure de calcium bien desséché et fondu. Au premier tube disposé horizontalement

sur un support, ajoutez-en un second de plus petit diamètre, courbé à angle droit, et plongeant par sa branche verticale dans un petit matras à col long, destiné à servir de récipient. Ce matras doit être entouré d'un mélange de sel marin et de glace.

L'appareil étant ainsi disposé et les bouchons hermétiquement joints, versez, par la tubulure de la cornue, l'acide chlorhydrique et bouchez parfaitement; chauffez ensuite graduellement et avec précaution, pour que la réaction soit lente et successive. L'acide cyanhydrique ne tarde pas à se dégager en abondance et à se condenser dans le tube horizontal. On promène à distance un charbon ardent dans toute la longueur de ce tube, afin d'en chasser cet acide et de le forcer à se rendre dans le récipient.

Lorsque, le liquide de la cornue étant toujours en pleine ébullition, on ne verra plus la moindre trace de vapeur se condenser dans la partie postérieure du tube horizontal, on arrêtera l'opération

Pour éviter l'absorption qui ne manquerait pas de se produire, si l'extrémité du tube abducteur plongeait dans le liquide distillé, on a soin que l'extrémité de ce tube arrive aussi bas que possible dans le col du récipient, sans pénétrer dans la partie renflée qui doit avoir une capacité au moins de 50 centimètres cubes.

Le poids de l'acide cyanhydrique recueilli dans le flacon est de 20 gr. 5 environ, ce qui représente 95 centièmes de la quantité théorique.

On prend alors un flacon de verre noir bouché à l'émeri, de 200 centimètres cubes environ ; on en fait la tare exactement, et l'on y verse l'acide avec précaution, en ayant soin de boucher immédiatement le flacon, pour ne pas se trouver exposé à la vapeur cyanhydrique pendant la pesée. On connaît ainsi le poids de l'acide que l'opération a fourni ; on y ajoute un poids d'eau 9 fois plus considérable, et l'on agite parfaitement. C'est ce mélange qui constitue l'acide cyanhydrique au dixième, ou l'*acide prussique médicinal.*

Acide prussique médicinal. — Tel qu'il vient d'être obtenu, l'acide cyanhydrique ne peut pas servir de médicament, les propriétés si énergiques et si toxiques de ce composé le rendent, en effet, d'une application impossible, aussi est-on obligé de l'étendre d'eau.

Les proportions fixées par le Codex n'ont point toujours été les mêmes; d'après l'ancien Codex, on prenait un volume d'acide anhydre que l'on étendait de six volumes d'eau, c'était la formule de Magendie, elle correspondait en poids à :

Eau distillée. . . .	8.5
Acide anhydre. . .	1

Depuis longtemps M. Guibourt avait proposé un rapport plus simple entre les poids d'eau et d'acide anhydre constituant l'acide médicinal, et la formule qu'il avait donnée a été adoptée, comme nous venons de le voir plus haut, par le Codex actuel, qui prescrit l'acide cyanhydrique au dixième.

Eau distillée. . .	9 parties en poids.
Acide anhydre. .	1 —

VIII. — ALTÉRATIONS. — FALSIFICATIONS.

J'ai déjà parlé de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique; le changement qu'il éprouve dans sa couleur et son odeur suffit pour indiquer s'il est ou non propre à l'usage médical.

Un second point à examiner dans l'acide officinal sera le rapport qui existe entre la quantité d'eau et celle d'acide qu'il contient. J'ai donné plus haut les moyens de le doser. Je n'y reviendrai pas.

Mais il pourrait en outre contenir des substances étrangères provenant d'un défaut de fabrication, et suivant les différents procédés mis en usage, on pourrait y trouver du plomb, du mercure, des acides chlorhydrique, sulfurique ou formique, ou des sels étrangers pour en augmenter la densité.

L'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque colorera

en noir l'acide cyanhydrique contenant du plomb ou du mercure ; ce dernier métal blanchira une lame de cuivre, tandis qu'une goutte d'acide sulfurique précipitera le plomb à l'état de sulfate.

L'acide sulfurique sera décelé par le chlorure de barium, et l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent (le cyanure d'argent étant soluble dans l'acide azotique bouillant, tandis que le chlorure y reste insoluble). On pourrait de même saturer la liqueur par l'ammoniaque, et déterminer ensuite par les réactifs la nature des sels ammoniacaux formés.

On constatera la présence de l'acide formique au moyen du bioxyde de mercure; si l'acide est pur, le bioxyde s'y dissout entièrement, mais s'il ne l'est pas, il est réduit et donne un précipité grisâtre.

Les sels étrangers resteront comme résidu après l'évaporation à siccité de l'acide à essayer.

Enfin, si l'on avait remplacé l'acide médicinal par de l'eau distillée d'amandes amères ; en chauffant dans un tube de verre un peu du liquide, on reconnaîtra s'il n'est point falsifié à ce que le papier bleu de tournesol placé dans le tube rougira, avec l'acide pur, mais non avec les eaux distillées d'amandes amères ou autres.

IX. — USAGES PHARMACEUTIQUES.

L'extrême énergie d'action de l'acide cyanhydrique sur l'économie vivante, n'a pas empêché de l'administrer comme médicament : mais ce n'est guère que depuis le XIXe siècle, et surtout depuis les travaux de Magendie que l'on y a eu recours. Employé d'abord avec enthousiasme dans les affections les plus diverses, l'usage en est fort restreint de nos jours, tant à cause du peu de succès bien constatés obtenus, que des nombreux inconvénients, des dangers même attachés à son emploi.

Physiologiquement parlant, l'acide cyanhydrique convenablement

étendu est irritant dabord, puis calmant, ce qui l'a fait employer dans les affections de la poitrine et de la gorge ; on l'a encore employé pour adoucir les douleurs causées par les cancers du sein ou de l'utérus, dans les cas de rhumatisme, et dans le traitement des maladies de la cornée.

Mais le cadre qui m'est tracé ne me permet point d'entrer dans l'énumération des différentes affections contre lesquelles on en a fait usage ; je donnerai seulement les formes pharmaceutiques sous lesquelles on l'a employé.

Il peut être administré sous forme de *potion :*

Eau distillée.	100 gram.
Sirop simple.	32 —
Acide prussique médicinal.	5 gouttes.

La dose d'acide peut varier selon les cas, mais on est souvent obligé d'en interrompre l'usage, parce qu'il détermine fréquemment des vertiges, des nausées, de la céphalalgie, une cardialgie intense, de la prostration dans les forces, et presque contamment, à la suite d'une administration prolongée, une dyspnée insupportable; citons encore la salivation s'accompagnant d'ulcérations de la bouche. Enfin il est important de se souvenir que les cyaniques doivent être classés parmi les agents toxiques rebelles à l'accoutumance, car « *on ne s'habitue pas*, a dit M. Bouchardat, *aux substances qui agissent comme poison sur tous les êtres de l'échelle organique.* »

On prépare encore un *sirop cyanhydrique :*

Acide cyanhydrique au dixième.	1 partie.
Sirop de sucre blanc.	199 —

En *lotion* on le donne sous la forme suivante :

Acide cyanhydrique médicinal.	4 — 8 gouttes.
Eau de laitue.	1000 gram.

Le *cérat cyanhydrique* se compose de :

Acide cyanhydrique médicinal	20 gouttes.
Cérat blanc.	30 gram.

Enfin, rappelons que cet acide est la base et le principe actif des eaux de laurier-cerise et d'amandes amères.

X. — TOXICOLOGIE.

En donnant les moyens de constater la présence de l'acide cyanhydrique dans les cas de médecine légale, nous allons en même temps exposer les procédés mis en usage pour reconnaître le cyanure de potassium, le cyanure de zinc et le cyanure de mercure dans les empoisonnements par ces substances, en sorte que nous n'aurons pas à y revenir en traitant spécialement de ces corps.

L'acide cyanhydrique est un des poisons les plus violents que l'on connaisse. Pur, il suffit d'une goutte déposée sur la langue ou sur la conjonctive d'un animal de moyenne grandeur pour le faire périr après deux ou trois respirations; une goutte mêlée à quatre gouttes d'eau, et injectée dans la veine d'un chien, le tue avec la rapidité de la foudre, le même corps étendu d'une plus grande quantité d'eau, et donné à dose égale d'acide pur agit de la même manière, mais avec plus de lenteur. L'acide cyanhydrique sous la forme de vapeur est également fort délétère, et c'est peut-être la forme sous laquelle son action est la plus prompte.

Les symptômes de l'empoisonnement dans tous les cas sont les suivants : d'abord perte de la connaissance, et souvent du sentiment et du mouvement, fixité et dilatation de la pupille; respiration bruyante et de plus en plus difficile; bouche écumeuse. Le plus ordinairement il y a trismus, petitesse du pouls, refroidissement des extrémités et sueur abondante. Enfin, les inspirations deviennent plus vives et comme convulsives, quelquefois le tétanos survient, mais le plus souvent il y a alternative d'affaissement et de convulsions; le corps se recouvre d'une sueur froide, et la mort succède enfin au coma.

Certains liquides, tels que l'alcool, l'éther, semblent, en servant de véhicule à la matière toxique, favoriser encore son énergie.

L'acide cyanhydrique ne paraît exercer aucune action locale sur les tissus ; les seules traces que l'on trouve après la mort, sont une forte odeur d'amandes amères dans le sang et les principaux viscères, et une modification évidente dans la couleur du sang que l'on a trouvé coagulé parfois, mais le plus souvent rouge foncé et très-fluide ; les poumons et principalement les veines partant du cerveau en étaient gorgées. De plus, l'analyse des désordres fonctionnels qu'il produit, démontre une influence prononcée sur le système cérébro-spinal. Un fait curieux à cet égard, c'est que cette double influence sur le cerveau et sur la moelle épinière paraît, jusqu'à un certain point, indépendante sur chacun de ces organes, puisqu'elle produit à la fois le coma et le tétanos. Le fait a encore été rendu plus palpable par la section complète, sur un chien, de la moelle épinière au commencement de la région des lombes, ce qui n'a pas empêché l'animal d'éprouver, par l'influence de l'acide cyanhydrique, des convulsions dans les membres de derrière aussi bien que dans ceux de devant.

Lorsque, dans un cas d'expertise, on soupçonne la présence de l'acide cyanhydrique, les symptômes précédents pourront mettre sur la voie; mais, avant d'entreprendre aucune expérience, il faut s'assurer si dans les viscères il n'existe point de cyanure jaune administré parfois comme contre-poison : ce corps en effet donnerait de l'acide cyanhydrique par les traitements ultérieurs. Les persels de fer donnent du reste un moyen très-facile de reconnaître sa présence, par la coloration bleu intense qu'ils donnent avec le ferro-cyanure de potassium.

Si l'on avait à examiner des liqueurs incolores, on pourrait essayer sur une partie de ces liquides les réactifs caractéristiques de l'acide cyanhydrique, tels que je les ai donnés plus haut : si l'on n'a à sa disposition que des matières semi-liquides, ou non transparentes, du lait, par exemple, ou des produits de déjections; ces matières seront alors étendues d'eau, s'il y a lieu, puis filtrées sur un filtre mouillé, le liquide clair est alors introduit dans une

cornue et distillé à une douce chaleur, et l'on reçoit les vapeurs condensées dans un ballon terminé par un tube à boules contenant une solution de nitrate d'argent, pour arrêter toutes les vapeurs cyanhydriques qui tenderaient à s'échapper. Le liquide du ballon sera essayé par les réactifs : par le nitrate d'argent on formera du cyanure d'argent qui séché et décomposé par la chaleur, donnera du cyanogène brûlant avec une flamme pourpre. Ce même cyanure d'argent pourra être converti en bleu de Prusse, en le mettant en contact avec une lame de fer et quelques gouttes d'acide chlorhydrique; l'hydrogène qui se dégage réduit le cyanure d'argent et donne de l'acide cyanhydrique; on sature alors par la potasse ou la soude, et dans le cyanure alcalin formé on verse une solution de sulfate ferroso-ferrique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, pour laisser voir clairement le précipité de bleu de Prusse qui a pris naissance.

On devra encore essayer le cyanure d'argent au moyen de l'iode pour donner de l'iodure de cyanogène.

Une autre partie du liquide à examiner pourra être transformée en sulfocyanure d'ammonium, puis essayée avec la solution d'un persel de fer, comme je l'ai déjà indiqué.

Lorsque, par ces moyens on aura reconnu la présence de l'acide cyanhydrique, on devra changer le récipient de l'appareil, et distiller de nouveau avec addition d'acide tartrique, ou d'un autre acide faible, pour s'assurer s'il ne reste pas, dans les matières, de l'acide cyanhydrique transformé en cyanure, surtout en cyanure d'ammonium par suite de la putréfaction; car on a pu retrouver l'acide cyanhydrique longtemps après son introduction dans le corps.

Enfin, ajoutons que, dans des cas aussi graves, il ne faut agir qu'avec la plus grande prudence, se souvenant que l'acide cyanhydrique peut prendre naissance dans une foule de cas, comme sous l'influence de l'acide azotique et des matières animales, peut-

être même par suite de la putréfaction seule des substances azotées.

Contre-poison de l'acide cyanhydrique. — On s'est beaucoup occupé de la recherche d'un antidote pour ce poison : nous n'avons pas à nous occuper sous ce rapport du lait, de l'albumine, de la potasse, de la soude, de l'eau de savon, de l'huile d'olive, de l'essence de térébenthine, de la thériaque, du café, etc., toutes substances préconisées tour à tour, mais dont le moindre inconvénient serait, pour la plupart, d'être inutiles, et de faire perdre, par conséquent, un temps précieux.

L'ammoniaque qui a d'abord été vantée comme spécifique, peut rendre quelques services dans les cas d'empoisonnement par l'acide cyanhydrique, elle agit, soit en formant un cyanhydrate, moins vénéneux que l'acide lui-même, soit en stimulant avec énergie le système nerveux, mais alors elle doit être introduite dans l'organisme préférablement par les voies respiratoires.

Le chlore a longtemps été regardé comme le véritable contre-poison de l'acide cyanhydrique. Le meilleur moyen de l'employer, est de faire respirer au malade le gaz qui se dégage d'un nouet de chlorure de chaux arrosé de vinaigre ; on évite ainsi de faire absorber une trop grande quantité de chlore, qui pourrait avec l'acide cyanhydrique produire un composé aussi toxique que ce dernier, le chlorure de cyanogène.

De tous ces procédés celui du Dr Robinson est de beaucoup préférable par sa simplicité et son efficacité, comme l'ont prouvé les expériences de M. Bouchardat; il consiste à verser de l'eau froide sur la partie cervicale et sur la colonne vertébrale du malade, qui doit en même temps se livrer à un exercice violent et éviter tout repos.

En résumé, les soins à donner dans le cas d'empoisonnement par l'acide cyanhydrique seraient les suivants : administration d'un émétique, mais seulement si la dose avait été considérable ; dans

tout autre cas se hâter d'avoir recours au chlore, ou, à son défaut, à l'ammoniaque, et pratiquer en même temps des affusions froides fréquemment répétées. La saignée peut être utile, mais uniquement comme moyen auxiliaire, et spécialement dirigé contre les congestions cérébrales consécutives.

Toxicologie des autres cyaniques. — Dans les cas d'intoxication par le cyanure de potassium, la distillation des liquides devra se faire avec addition d'acide tartrique ou acétique; il en sera de même pour le cyanure de zinc. L'acide cyanhydrique mis en liberté sera essayé comme ci-dessus, et l'on pourra même constater la présence du zinc ou du potassium par les réactifs de ces métaux.

Le cyanure de mercure, comme nous le verrons plus loin, ne se comporte avec les réactifs ni comme les autres cyanures, ni comme les sels mercuriques. Il faudra dès lors décomposer ce corps par l'acide sulfhydrique pour mettre en liberté du sulfure de mercure, et l'acide cyanhydrique, que l'on pourra recevoir comme dans les premiers cas par simple distillation.

COMBINAISONS MÉTALLIQUES DU CYANOGÈNE

CYANURES

Le cyanogène se combine avec les métaux pour former des *cyanures*. Ces produits sont composés d'une proportion de radical, et d'une quantité de cyanogène correspondant à celle de l'oxygène contenue dans les oxydes métalliques. Ainsi, le protoxyde de fer contenant une proportion d'oxygène, et le sesquioxyde une proportion de fer pour une et demie d'oxygène, le protocyanure de fer contiendra une proportion de cyanogène, et le sesqui-cyanure une et demie.

Les cyanures sont tous solides, cristallisables, insolubles dans l'eau, à l'exception des cyanures alcalins et terreux, comme aussi du cyanure de mercure. Les cyanures des métaux alcaligènes ne sont pas décomposés par la chaleur, tandis que les autres le sont au contraire par ce même agent. Lorsque le radical du cyanure est un des métaux dont les oxydes sont réductibles par la chaleur, comme l'or, le mercure, l'argent, le platine, etc., le cyanogène se sépare, sous forme de gaz, le métal est mis en liberté; mais, si le cyanure correspond aux oxydes non réductibles, le cyanogène est décomposé, l'azote se dégage, et le charbon reste combiné au métal : ainsi le cyanure de cuivre donnera : de l'azote et du carbure de cuivre, celui de zinc de même; mais ces résultats ne s'obtiennent qu'autant que le cyanure est parfaitement sec; sous l'influence de l'eau, le cyanogène et celle-ci se décomposent mutuellement, pour donner

naissance à des proportions plus ou moins grandes de carbonate et de cyanhydrate d'ammoniaque.

Les acides décomposent plusieurs cyanures, pour donner de l'acide cyanhydrique, et l'acide employé forme un sel avec le radical métallique du cyanure.

Les cyanures peuvent en outre se combiner entre eux pour former des cyanures doubles : dans ces combinaisons, l'un des cyanures joue le rôle d'élément électro-positif ou de base, et l'autre celui d'élément électro-négatif ou d'acide.

Aucun de ces corps qui nous occupent ne se rencontre dans la nature ; on les obtient artificiellement, soit en faisant réagir l'acide cyanhydrique sur les oxydes, soit en précipitant les dissolutions salines par le cyanure de potassium, soit en calcinant les cyanures doubles ferrurés, procédé qui s'applique spécialement aux cyanures alcalins, soit encore en décomposant les cyanures d'une préparation facile par des oxydes qui échangent leur oxygène contre leur cyanogène (cyanure de mercure) ; quelquefois même en combinant directement le cyanogène aux métaux.

Les principaux cyanures dont quelques-uns seulement nous occuperont dans la suite sont le cyanure de potassium, les cyanures de fer, le cyanure d'argent, d'or, de mercure et de zinc. Parmi les cyanures doubles, je dois nommer le ferro-cyanure de potassium, le ferri-cyanure du même métal, ainsi que le mangano-cyanure de potassium qui vient d'être découvert tout récemment. J'en passe encore beaucoup d'autres ; je reviendrai seulement dans la suite de cette dissertation sur le bleu de Prusse.

Comme caractères distinctifs des cyanures, je ne donnerai que les suivants qui s'appliquent à la plupart d'entre eux :

L'acide chlorhydrique les décompose en donnant de l'acide cyanhydrique facile à reconnaître. Les réactifs des métaux déterminent le radical métallique auquel est uni le cyanogène, au moins pour les cyanures simples, et à l'exception du cyanure de mercure, dont le réactif est l'acide sulfhydrique.

———

CYANURE DE POTASSIUM

I. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

Le cyanure de potassium est un sel blanc d'une saveur âcre, alcaline et amère, d'une odeur nulle lorsqu'il vient d'être préparé, mais répandant bientôt à l'air humide une odeur prussique provenant de sa décomposition par l'eau et l'acide carbonique. Il cristallise en cubes ou en des formes qui en dérivent.

La chaleur le fond sans le décomposer si l'on agit à l'abri de l'air.

Le cyanure de potassium est très-soluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'alcool ; la glycérine le dissout en grande quantité lorsqu'elle est pure (100 grammes de glycérine dissolvent 32 grammes de cyanure), mais si elle ne l'est pas, la liqueur laisse dégager après quelque temps une forte odeur ammoniacale.

Les acides forts, sulfurique, chlorhydrique, mis en contact avec le cyanure de potassium le décomposent rapidement avec production d'acide cyanhydrique ; l'acide carbonique lui-même agit d'une manière analogue, mais plus lente, et nous avons vu que c'est à ce dernier acide que l'on doit attribuer l'odeur et la décomposition du cyanure de potassium exposé à l'air. Soumis à son influence, en effet, le cyanure de potassium devient du carbonate de potasse :

$$KCy + CO^2 + HO = KO,CO^2 + HCy.$$

On voit dès lors la nécessité de titrer le cyanure du commerce, pour en connaître la valeur réelle.

La solution aqueuse de cyanure de potassium s'altère par suite d'une ébullition prolongée : il se produit alors une réaction analogue à celle que nous avons signalée sur l'acide cyanhydrique en

contact avec les acides hydratés : nous avons vu que, dans ces circonstances, l'acide cyanhydrique s'incorporait quatre molécules d'eau pour se transformer en acide formique et en ammoniaque; le cyanure de même s'unit à quatre molécules d'eau par suite de l'ébullition avec ce liquide, et se transforme en ammoniaque et en formiate de potasse :

$$KCy + 4\,HO = AzH^3 + KO,C^2HO^3.$$

Les oxydes en présence du cyanure de potassium à une température relativement peu élevée sont réduits avec facilité : l'oxyde de fer fondu avec ce sel est converti en cyanate de fer, les oxydes de plomb, de cuivre, d'antimoine, de zinc et d'étain, de même que l'acide arsénieux se réduisent ainsi fort aisément :

$$KCy + 2\,PbO = KO,CyO + 2\,Pb.$$

On utilise souvent en chimie ou dans l'industrie cette propriété réductrice du cyanure de potassium surtout dans le titrage des minerais métalliques.

Le cyanure de potassium s'unit encore à plusieurs autres cyanures, pour constituer des cyanures doubles, je ne citerai seulement que ceux de fer, de cuivre, d'argent, de mercure, combinés au cyanure de potassium.

Le corps que nous étudions donne avec les solutions de nitrate d'argent un précipité blanc de cyanure d'argent que nous avons déjà observé dans la toxicologie de l'acide cyanhydrique.

Le sulfate ferroso-ferrique, dissous dans l'eau et versé dans une solution de cyanure de potassium, donne un précipité de bleu de Prusse, après addition d'acide chorhydrique.

Enfin le bichlorure de platine y démontrera la présence du potassium, en donnant un précipité jaune de chlorure double de potassium et de platine.

Au chalumeau sur un fil de platine, le cyanure de potassium colorera en violet l'extrémité de la flamme extérieure, prouvant ainsi la présence du potassium.

II. — COMPOSITION.

Le cyanure de potassium est composé d'un équivalent de cyanogène et d'un équivalent de potassium,

Cyanogène. . .	26
Potassium. . .	39.14.

son poids atomique sera 65.14; et le symbole qu'on lui assigne sera KCy ou KC^2Az. On voit que d'après cette composition, et pour se conformer aux règles de la nomenclature chimique, on doit donner au produit que nous étudions le nom de cyanure de potassium, à l'exclusion de ces autres dénominations : prussiate de potasse, hydro-cyanate de potasse, cyanhydrate de potasse, qu'on lui donnait autrefois.

III. — PRÉPARATION.

Plusieurs procédés ont été indiqués pour la préparation du cyanure de potassium.

1° *Procédé du Codex.*

R. Ferrocyanure de potassium. . . Q. S.

Pulvérisez le sel, et séchez-le complétement à l'étuve : introduisez-le dans un creuset étroit de fonte que vous couvrirez de son couvercle. Chauffez le creuset d'abord modérément, puis élevez la température graduellement jusqu'au rouge, et soutenez-la, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'un léger dégagement de gaz. La matière liquide est du cyanure de potassium fondu, lequel tient en suspension du carbure de fer, lequel provient de la décomposition du sel primitif. Pour séparer ce carbure, opérez la filtration sur un tissu de fer disposé au-dessus d'un creuset placé dans un fourneau chauffé. Le cyanure de potassium se prend, par le refroidissement, en une sorte d'émail blanc à struc-

ture cristalline. Les impuretés occupent le fond du creuset; on doit rejeter toutes les parties qui ne sont pas absolument blanches.

Le cyanure de potassium doit être conservé dans des vases fermés avec le plus grand soin, et en fragments fondus un peu volumineux.

L'opération, pour être conduite à bonne fin, offre quelques difficultés; il faut d'abord opérer sur une certaine quantité de cyanure jaune, sans quoi, le tout, en se refroidissant, reste sur la toile métallique, et l'on n'a ainsi qu'un mélange de carbure de fer et de cyanure de potassium dont l'on ne peut faire aucun usage. En second lieu, il faut chauffer jusqu'à ce que tout le cyanure jaune soit décomposé, autrement le cyanure de potassium obtenu, contenant de ce dernier sel, donnerait une solution jaune, et serait impropre aux usages auxquels on le destine.

Mais, d'un autre côté, il ne faut pas trop chauffer, car, selon *Geiger*, il se produirait alors un composé de potassium et de carbure de fer, lequel décompose l'eau avec production d'hydrogène. Cette dernière alternative est bien moins à craindre que la première, car elle ne peut guère avoir lieu dans des fourneaux ordinaires.

On peut admettre que, dans ce procédé, le cyanure jaune, composé de cyanure de potassium indécomposable par la chaleur, et de cyanure de fer décomposable par cet agent, on peut admettre, dis-je, que ces deux corps se séparent de leur combinaison mutuelle, et se comportent alors comme s'ils étaient séparés en donnant du cyanure de potassium, du carbure de fer et des gaz, azote et vapeur d'eau qui se dégagent.

$$2\,KCy, FeCy, 3\,HO = 3\,HO + Az + 2\,KCy + FeC^2.$$

2° *Procédé de Wiggers.* — On prend :

Cyanure jaune. . .	100 parties.
Acide sulfurique. .	50 —
Eau.	70 —

On dispose une cornue pour y introduire ces corps, exactement comme dans la préparation de l'acide cyanhydrique par le procédé de Pessina. Le tube à dégagement doit être adapté par son extrémité à un autre tube plus large qui plonge dans un matras contenant une solution alcoolique de potasse :

Potasse à l'alcool. .	40 parties.
Alcool à 95°.	100 —

Le cyanure se forme à la rencontre de l'acide cyanhydrique et de la potasse, et, par suite de son insolubilité dans l'alcool, il se précipite au fond du matras. On reçoit le précipité, on le fait sécher dans une capsule à une douce chaleur, et on l'enferme dans un flacon bien bouché. L'alcool, par son évaporation au bain-marie, donne quelques cristaux de cyanure de potassium, mais moins purs que les premiers.

Ce procédé ainsi modifié par M. Soubeiran est d'un usage très-facile.

3° *Procédé de M. Robiquet.* — Ce procédé est ainsi décrit dans le *Manuel de matière médicale* de M. Bouchardat :

Pilez grossièrement du cyanure de fer et de potassium (prussiate jaune de potasse), introduisez-le dans une cornue que vous ne remplirez qu'à moitié. Placez cette cornue dans un très-bon fourneau à réverbère ; adaptez-y un tube pour recueillir les gaz. Chauffez modérément pour chasser d'abord toute l'eau de cristallisation : élevez ensuite la température de manière à rendre le dégagement régulier et modéré ; lorsqu'il aura cessé, augmentez progressivement la chaleur, et maintenez-la très-élevée pendant un quart d'heure : bouchez ensuite l'extrémité du tube avec un peu de lut, bouchez également toutes les issues du fourneau, et abandonnez le tout jusqu'à refroidissement complet. Brisez alors la cornue, enlevez d'abord la couche supérieure qui forme une espèce d'émail blanc bien fondu ; c'est le cyanure de potassium pur. Détachez-la soigneusement avec une lame de couteau, et enfer-

mez-la promptement dans un flacon bouché à l'émeri. Enlevez ensuite la masse noire et spongieuse qui se trouve à la partie inférieure; enfermez-la également dans un flacon bien bouché. Ce cyanure noir est plus difficile à doser que l'autre parce que la quantité de fer et de charbon qu'il contient n'est pas constante. Sa solution filtrée doit être parfaitement incolore, sans quoi, la calcination n'aurait pas été poussée assez loin.

4° *Procédé de Liebig.* — On fait fondre au rouge sombre un mélange intime de huit parties de ferrocyanure de potassium, préalablement desséché, et de trois parties de carbonate de potasse sec, dans un creuset de fer couvert, jusqu'à ce que le produit soit devenu limpide et paraisse blanc après le refroidissement. La masse retirée du feu cesse de développer du gaz, quand le ferro-cyanure se trouve réduit; le fer mis en liberté se sépare alors si complètement au fond du creuset, que l'on peut avec un peu d'adresse en décanter tout le cyanure de potassium. La pureté du produit dépend nécessairement de celle du carbonate; il importe surtout qu'il soit exempt de sulfate. Dans cette opération il se forme d'abord du cyanure de potassium et du carbonate de fer; ce dernier sel est réduit par l'action de la chaleur et du cyanure nouvellement produit. Cette décomposition ne s'effectue d'ailleurs d'une manière complète que si l'on entretient suffisamment la chaleur. Ce procédé ne donne pas du cyanure pur, il s'y trouve du cyanate de potasse dans le rapport de 1 atome de cyanate, pour 5 atomes de cyanure de potassium.

IV. — USAGES PHARMACEUTIQUES.

Le cyanure de potassium est un poison énergique, agissant comme l'acide cyanhydrique, seulement avec moins d'énergie. MM. Robiquet et Villermé l'ont proposé pour remplacer ce dernier comme médicament, et on l'emploie dans les mêmes cas pathologiques.

A l'intérieur, on l'administre sous forme de solution, de potion, de sirop, dans lesquels la quantité de cyanure peut varier, mais dont voici les formules générales :

Potion pectorale.

Eau de laitue........	64 gram.
Cyanure de potassium.	5 centigr.
Sirop de guimauve...	32 gram.

Sirop de cyanure de potassium.

Sirop de sucre.......	32 gram.
Cyanure de potassium.	25 milligr.
Eau distillée.........	20 centigr.

A l'extérieur, on a proposé de l'employer en solution pour compresses, dans les cas de névralgies et de migraines.

Solution calmante.

Cyanure de potassium.	1 partie.
Eau distillée.........	9 —

On connaît de même un *glycérolé de cyanure de potassium.*

Glycérine...........	100 parties.
Cyanure de potassium.	1 partie.

Disons, en terminant, que l'on fait rarement usage de ce médicament, et que l'on préfère avoir recours à d'autres calmants moins dangereux dans leur application.

L'industrie, de son côté, emploie une grande quantité de cyanure de potassium dans la photographie, pour préparer les positifs sur verre, dans la galvanoplastie, pour préparer des bains pour la dorure ou l'argenture électrochimique : grâce, en effet, aux travaux de MM. Elkington et Ruolz, les bains que l'on prépare actuellement ont le double avantage, et de dissoudre le cyanure d'or et d'argent, ces corps étant solubles dans le cyanure

de potassium, et d'être, en second lieu, alcalins : condition nécessaire pour qu'il y ait adhérence du dépôt formé.

Enfin, en chimie, on se sert encore du cyanure de potassium comme réducteur dans quelques cas d'analyse.

V. — ALTÉRATIONS. — FALSIFICATIONS.

J'ai déjà parlé de l'altération que subit le cyanure de potassium exposé à l'air humide : il se change en carbonate de potasse avec production d'acide cyanhydrique, dont l'odeur fera reconnaître la décomposition du sel : si l'action de l'air humide se continue, alors tout le cyanure se convertit en un liquide noirâtre et visqueux, répandant une vive odeur prussique.

J'ai donné, en traitant du dosage de l'acide cyanhydrique, les moyens de doser la quantité réelle de cyanure contenu dans le cyanure de potassium du commerce; je n'y reviendrai pas.

Pour vérifier la pureté d'un cyanure destiné aux usages médicaux, on devra rechercher s'il ne fait point effervescence avec les acides, ce qui indiquerait la présence du carbonate de potasse;

S'il ne donne point une solution jaune, précipitant du bleu de Prusse, par les persels de fer, preuve qu'il contiendrait du cyanure jaune;

S'il ne précipite point en noir les sels de plomb, par suite de la présence du sulfure de potassium, provenant de la décomposition du sulfate de potasse qu'aurait retenu le cyanure jaune, dont on a fait usage pour le préparer.

Tels sont les traits saillants de l'histoire du cyanure de potassium. Je vais passer rapidement sur le cyanure de zinc, corps peu employé en pharmacie, afin de pouvoir m'étendre plus longuement sur le cyanure de mercure et sur le bleu de Prusse, dont l'étude offre plus d'intérêt.

CYANURE DE ZINC

$ZnCy = 59.$

I. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

Ce sel se présente à nous sous la forme d'un corps blanc inodore, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, décomposable à une température élevée en azote et en carbure de zinc.

Il est représenté en chimie sous le symbole *Zn Cy*, dont le poids atomique est 59, le poids atomique de l'hydrogène étant l'unité.

Traité par les acides chlorydrique, sulfurique, acétique et autres, le cyanure de zinc dégage de l'acide cyanhydrique qui, reçu dans une solution de nitrate d'argent, donnera un précipité blanc de cyanure d'argent, si le sel que l'on essaye est pur de sulfures provenant d'un défaut de préparation, car alors on aurait avec le nitrate d'argent un précipité plus ou moins noir dû au sulfure d'argent, par suite de la mise en liberté de l'acide sulfhydrique. On pourra ensuite sur le sel formé après l'expulsion de tout l'acide cyanhydrique, retrouver les caractères des sels de zinc par les réactifs ordinaires.

II. — USAGES PHARMACEUTIQUES.

Le cyanure de zinc est doué, comme tous les cyanures simples, d'une action fort énergique : il a été employé avec avantage dans les mêmes cas que le cyanure de potassium, et de plus en Allemagne, contre les maladies vermineuses des enfants. Mais à quoi bon user d'un pareil moyen dans une affection, on peut dire, sans danger, et contre laquelle tant d'autres moyens moins dangereux réussissent fort bien?

Son emploi serait plus rationnel contre les névroses de l'estomac : la dose est de 2 à 3 centigrammes, en 6 prises données de

quatre en quatre heures, mélangé avec du sucre et de la magnésie.

On a fait encore usage du cyanure de zinc à l'extérieur, en pommade contre les douleurs névralgiques.

III. — PRÉPARATION.

Voici les différents procédés mis en usage pour la préparation de ce corps.

1° *Procédé du Codex.*

R.	Sulfate de zinc.......	100 parties.
	Cyanure de potassium.	Q. S.

Dissolvez séparément chacun de ces sels dans l'eau distillée; versez peu à peu la solution de cyanure alcalin dans celle de sulfate de zinc.

Agitez continuellement avec une baguette de verre. Laissez déposer, décantez, délayez avec de nouvelle eau et continuez les lavages avec de l'eau distillée bouillante. Laissez égoutter; placez ensuite le filtre sur des doubles de papier non collé; enlevez avec une carte de corne le précipité encore un peu humide, et achevez la dessiccation sur une assiette à l'étuve.

Il faut faire usage, dans cette opération, de sulfate de zinc bien pur, mais surtout exempt de fer.

L'égalité suivante montre ce qui se passe dans cette réaction :

$$KCy + ZnO.SO^3 = KO.SO^3 + ZnCy.$$

2° *Procédé de Liebig.* — Il consiste à faire dissoudre à chaud du zinc pur dans de l'acide acétique, puis à verser dans la solution d'acétate de zinc, ainsi préparée, de l'acide cyanhydrique étendu d'eau. On voit se former le même précipité de cyanure de zinc que dans le procédé ci-dessus, on le reçoit sur un filtre, on le lave, puis on le fait sécher.

L'acide cyanhydrique, quoique d'une faible puissance comme

acide, a déplacé l'acide acétique, parce que le mélange du sel et de l'acide donne lieu à la production d'un sel insoluble.

$$ZnO.C^4H^3O^3 + HCy = ZnCy + C^4H^3O^3HO.$$

3° *Procédé de MM. Berthemot et Corriol.* — On prépare de l'hydrate d'oxyde de zinc, parfaitement pur, en précipitant une dissolution de chlorure de zinc par un petit excès de potasse caustique; on lave le précipité avec soin; on le délaye dans l'eau distillée, et l'on fait passer dans la liqueur de la vapeur d'acide cyanhydrique, jusqu'à ce qu'elle cesse d'être absorbée. L'acide cyanhydrique doit être en excès. Il faut que la liqueur, après vingt-quatre heures de contact avec l'acide cyanhydrique, conserve encore l'odeur prussique. Le cyanure de zinc, une fois formé, est recueilli comme dans les procédés précédemment décrits.

CYANURE DE MERCURE

$HgCy = 126.$

I. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le *cyanure de mercure* ou *prussiate de mercure*, *hydrocyanate* et *cyanhydrate de mercure* ou *cyanure mercurique*, a été découvert par Scheele, puis étudié par Gay-Lussac, qui en fixa la composition, et, le premier, en retira le cyanogène.

Ce corps est solide, cristallisé en prismes à base carrée, opaque ou transparent, et sans couleur.

Il possède une saveur métallique très-désagréable.

L'eau dissout le cyanure de mercure dans les proportions de 5,67 de cyanure pour 100 d'eau à 15°, ou 37 parties du même

sel pour 100 d'eau à 100°. L'alcool le dissout aussi en de notables proportions.

Le nombre 2,76 représente sa densité.

La chaleur décompose le cyanure de mercure ; nous avons vu que, sur ce fait, était basée la préparation du cyanogène. Les produits de cette décomposition sont du cyanogène et du mercure, si le sel est bien pur ; s'il ne l'est pas, il se forme en même temps du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, ainsi que du *paracyanogène*.

II. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Les métalloïdes mis en contact avec le cyanure de mercure, donnent souvent lieu à une vive réaction.

Le chlore le décompose avec une grande énergie, sous l'influence des rayons solaires, sans quoi il n'y aurait d'action que si le gaz était humide ; il se forme alors des chlorures de mercure et de cyanogène, et un liquide huileux particulier, étudié par M. Bouis.

Le brome et l'iode tendent à donner des produits analogues, des bromures et des iodures de cyanogène et de mercure.

Le phosphore se combine avec le cyanure de mercure, et donne un phosphure de cyanogène. Parfois, l'action est tellement vive, qu'il y a explosion et projection des corps mis en présence.

Les acides agissent différemment sur le cyanure de mercure, selon leur nature. Les hydracides le décomposent avec production d'acide cyanhydrique et formation d'un sel haloïde de mercure ; c'est ainsi que l'on prépare l'acide cyanhydrique par le procédé de Gay-Lussac.

L'acide sulfurique, agissant sur ce sel, s'empare du métal pour donner du sulfate mercurique ; mais en même temps, l'acide cyanhydrique, qui tend à se former, est décomposé et oxydé par une autre partie de l'acide sulfurique, en sorte que les produits sont, en dernière analyse, du sulfate de mercure, du sulfate d'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux :

(1). $HgC^2Az + SO^3.HO = HgO.SO^3 + C^2AzH$.
(2). $C^2AzH + 3\,(SO^3HO) = 2\,(CO^2) + AzH^4O.SO^3 + 2\,(SO^2)$.

On peut réunir ces deux équations en une seule, ce qui montre le résultat final de la réaction.

(3). $HgC^2Az + 4\,(SO^3HO) = HgO.SO^3 + AzH^4O.SO^3 + 2\,(CO^2) + 2\,(SO^2)$.

Ajoutons que cette seconde partie de la réaction n'a lieu qu'avec l'acide sulfurique concentré et bouillant.

L'acide azotique parfois ne le décompose pas, et ne fait que le dissoudre.

Le cyanure de mercure peut s'allier à un grand nombre de sels pour former des sels doubles; ainsi, par suite de son ébullition avec la potasse, on obtient plusieurs oxycyanures, dans lesquels le cyanure de mercure est l'élément électro-négatif, et que l'on pourrait appeler de cyano-hydrargyrates d'oxyde de mercure. Il peut de même entrer en combinaison avec les chlorures, les bromures, les iodures, pour donner naissance à divers composés cristallisables, les cyano-hydrargyrates de chorures, de bromures, d'iodures, etc. Enfin, si l'on recherche dans les différentes séries des *Annales de Chimie et de Physique*, dans le *Journal de Chimie médicale*, et dans les divers traités de chimie, on y trouve citée une quantité effrayante de combinaisons du cyanure de mercure avec les divers sels minéraux ou organiques dont se sont occupés les chimistes.

J'ai déjà signalé une anomalie que présente la cyanure de mercure vis-à-vis des divers réactifs des cyanures et des sels mercuriques : le *nitrate d'argent* ne donne pas dans la dissolution de ce sel un précipité de cyanure d'argent, mais bien un précipité blanc, soluble à chaud, dont la formule est $2\,(Hg\,Cy)\,Az\,O^3$, $AgO + 4$ aq.

L'*iodure de potassium* ne donne point, comme avec les sels mercuriques, un précipité rouge de bi-iodure de mercure, mais des composés, variables suivant les proportions de réactif employées

que j'ai signalés plus haut sous le nom de cyano-hydrargyrates d'iodure de potassium.

La *potasse*, de même, au lieu de précipiter de l'oxyde jaune de mercure, donne un oxycyanure soluble HgCy,HgO.

Les réactifs du cyanure de mercure seront : l'acide sulfhydrique, qui met l'acide cyanhydrique en liberté en donnant un sulfure de mercure qui se précipite.

L'acide chlorhydrique agira de même avec production de bichlorure de mercure qui restera dissous dans la liqueur.

Enfin, une lame de cuivre blanchira dans une solution de cyanure de mercure par suite d'un dépôt de métal qui s'y précipitera.

III. — COMPOSITION.

La composition du cyanure de mercure a été déterminée par Gay-Lussac; anciennement regardé comme un hydrocyanate, composé d'oxygène de mercure et d'acide prussique, depuis les travaux de Gay-Lussac, on le sait composé de mercure et de cyanogène à équivalents égaux.

$$Hg = 100$$
$$C^2Az = 26$$

Son poids atomique sera donc 126 et son symbole chimique HgCy ou HgC^2Az.

IV. — PRÉPARATION.

1° — *Procédé du Codex.*

R. Oxyde rouge de mercure..	30	parties.
Bleu de Prusse..........	40	—
Eau distillée...........	400	—

Réduisez en poudre très-fine, sur un porphyre, l'oxyde de mercure et le bleu de Prusse; mélangez les deux substances dans une

capsule de porcelaine; ajoutez 250 grammes d'eau distillée, et faites bouillir.

Lorsque la substance présentera une couleur brune, séparez le liquide par filtration, et soumettez le résidu pendant quelques instants à l'ébullition avec le restant de l'eau distillée; filtrez et soumettez à l'évaporation le mélange des deux solutions.

On obtient ainsi des cristaux de cyanure de mercure que l'on renferme dans des flacons bien bouchés.

L'égalité suivante montre ce qui se passe dans cette opération :

$$3\,(FeCy)\,2\,(Fe^2Cy^3) + 9\,HgO = 3\,(FeO) + 2\,(Fe^2O^3) + 9\,(HgCy).$$

Le bleu de Prusse, composé de protocyanure et de sesquicyanure de fer, est décomposé; il échange tout le cyanogène qu'il contient contre l'oxygène du bioxyde de mercure, tandis que ce dernier métal s'empare du cyanogène. Les produits de cette réaction seront donc : du protoxyde et du sesquioxyde de fer, plus du cyanure de mercure, le tout correspondant à autant d'équivalents de proto et de sesquicyanure de fer et d'oxyde rouge de mercure.

Il arrive parfois que la décomposition n'est pas complète : le cyanure de mercure se présente alors sous la forme de cristaux jaunâtres, par suite de la présence du fer; on achève de précipiter tout le fer en faisant digérer la liqueur avec de l'oxyde de mercure.

Il peut aussi arriver que, l'oxyde mercurique étant en excès, il se forme un oxycyanure cristallisant mal, et se présentant sous la forme de mamelons ou de choux-fleurs. On fait alors passer un courant d'acide sulfhydrique dans la liqueur, jusqu'à ce qu'elle conserve une odeur franche d'acide prussique. L'hydrogène sulfuré décompose d'abord l'oxyde de mercure en donnant de l'eau et du sulfure de ce métal, et l'on ne perçoit d'odeur cyanhydrique qu'au moment où le cyanure mercurique lui-même commence à entrer en décomposition; à ce moment, on arrête le courant,

on filtre, et l'on fait cristalliser. On a encore conseillé pour arriver au même but l'emploi de l'acide acétique ou de l'acide cyanhydrique lui-même, en quantité suffisante, lesquels s'emparent de l'oxyde de mercure.

2° *Procédé de MM. Chevallier et Deleschamps.* — On prépare de l'acide cyanhydrique étendu avec

Cyanure de mercure....	15	parties.
Acide sulfurique à 66° ..	13	—
Eau distillée..........	100	—

Puis on délaye 16 parties d'oxyde rouge de mercure dans 99 parties d'eau; on ajoute peu à peu l'acide cyanhydrique, en agitant toujours, jusqu'à disparition de la poudre rouge, et jusqu'à ce que la liqueur conserve l'odeur prussique.

On filtre la liqueur, puis on la fait cristalliser par évaporation.

Remarques. — 1° Au lieu d'oxyde rouge de mercure, il est préférable de faire usage de l'oxyde jaune précipité par la potasse dans une solution d'un sel mercurique.

2° Dans ce procédé, il faut éviter de faire usage d'un acide cyanhydrique trop concentré, car la réaction serait tellement vive, qu'il pourrait y avoir projection, et même décomposition du cyanure.

3° *Procédé de Liebig.* — On fait bouillir pendant un quart d'heure un mélange de

Ferrocyanure de potassium.	2	parties.
Sulfate mercurique.......	3	—
Eau distillée.........	15	—

On filtre la liqueur chaude, et l'on évapore jusqu'à cristallisation. Ou bien, comme l'a conseillé M. Dominé, la liqueur étant filtrée, on la sèche à une température très-modérée, et l'on reprend la masse à l'ébullition par de l'alcool à 90 degrés.

Ce liquide dissout le cyanure de mercure et laisse, sans les dissoudre, le sulfate de fer et le sulfate de potasse.

$$2\,(K^2.FeCy^3) + 6\,(HgO.SO^3) = 6\,(HgCy) + 4\,(KO.SO)^3) + (FeO.SO^3)$$

V. — ALTÉRATIONS.

Le cyanure mercurique peut contenir du *sulfate de potasse* et du *cyanure jaune.*

Le premier de ces sels, étant très-peu soluble dans l'eau, pourra être mis à nu en lessivant avec ce liquide le cyanure de mercure impur placé dans un petit entonnoir de verre.

De plus, la solution de ce cyanure altéré précipitera du sulfate de baryte par le chlorure de barium. Enfin, par la décomposition du cyanure à l'aide de la chaleur, le sulfate de potasse restera, tandis que le cyanure mercurique se volatilisera en cyanogène et en vapeur de mercure.

Le cyanure jaune, donnant avec les persels de fer un précipité de bleu de Prusse, pourra facilement être reconnu par ce seul moyen.

VI. — USAGES.

Le cyanure de mercure est, sans contredit, un poison des plus violents, dont l'action est presque aussi rapide que celle de l'acide cyanhydrique lui-même. Il agit sur le système cérébro-spinal, ou localement s'il a le temps nécessaire. Comme agent thérapeutique, il appartient exclusivement à la classe des mercuriaux; on l'a administré contre les maladies vénériennes, contre les dartres, sous la forme de solution ou de pommade.

En chimie, il sert à la préparation du cyanogène et de l'acide cyanhydrique par le procédé de Gay-Lussac.

CYANURE FERROSO-FERRIQUE

$(2\,Fe,^{2}(FeCy)^{3},\ 9HO)$.

I. — HISTORIQUE.

Ce corps est le premier connu des composés cyaniques ; sa découverte date de 1718; elle est due à *Diesback*, fabricant de couleurs à Berlin.

Depuis cette époque, un grand nombre de chimistes cherchèrent, mais en vain, à en déterminer la nature. Le jour ne se fit qu'au moment où Gay-Lussac fit connaître la composition du cyanogène. Voici quelques-unes des hypothèses émises sur sa nature :

Macquer, en 1752, y voyait un oxyde de fer uni à une matière inflammable donnant, par sa combustion, un alcali volatil et du charbon. Il avait été conduit à cette conclusion par ce fait : que les alcalis décolorent le bleu de Prusse en laissant une poudre jaune, et qu'en même temps l'addition d'un sel de fer, dans cette liqueur alcaline, régénère le bleu de Prusse.

Scheele, en 1782, après avoir découvert l'acide prussique, parvint à le reproduire à l'aide de l'ammoniaque et du charbon; d'où il conclut que, dans le bleu de Prusse, il existait un sel de fer et de l'ammoniaque unis à du charbon.

Proust, en 1806, avait prouvé que l'alumine du bleu de Prusse du commerce n'entrait pas dans sa composition ; et *Gay-Lussac*, en 1815, reconnaît qu'il ne contient point d'alcali, mais qu'il doit être regardé comme un cyanure ou un cyanhydrate de fer.

Vauquelin, en 1818, soutint cette dernière opinion, car il avait obtenu, dans la combustion du bleu de Prusse, du cyanhydrate

d'ammoniaque. Les expériences de Robiquet, en 1819, et celles de Berzélius confirmèrent encore cette hypothèse: on obtenait toujours, en effet, de l'eau par la distillation du bleu de Prusse, et l'on regardait cette eau comme provenant des éléments mêmes de ce corps. C'est ainsi que le cyanure de potassium, dissout dans l'eau, était regardé comme un cyanhydrate par quelques chimistes qui, au lieu de lui donner la formule KCy,HO (*cyanure hydraté*), lui attribuaient cette autre : KO,HCy (*cyanhydrate de potasse*).

Tous ces travaux, toutes ces hypothèses, dévoilaient peu à peu la vérité, et, de nos jours, tous les chimistes regardent le bleu de Prusse comme un composé de fer et de cyanogène, dont la formule brute serait ($Fe^7Cy^9 + 9HO$).

Mais comment grouper cet élément? Nous allons examiner les diverses opinions émises sur ce sujet.

II. — CONSTITUTION DU BLEU DE PRUSSE.

Berzélius, regardant le bleu de Prusse comme un cyanure double de fer, composé d'un proto et d'un sesquicyanure de fer, en distribua les éléments de la manière suivante :

$$3\,(FeCy)\;2\,(FeCy^3).$$

D'autres chimistes voyant dans ce composé le radical ferrocyanogène $FeCy^3$, au moyen duquel on explique d'une manière très-rationnelle la formation du ferrocyanure de potassium, admirent que le bleu de Prusse était un ferrocyanure de fer, mais de fer dans un état moléculaire particulier qu'ils appelèrent le *ferricum*, et auquel ils donnèrent le symbole $Fe\beta = 19.2$.

En effet, l'acide ferrocyanhydrique est biatomique (H^2,Fe Cy^3), ses deux équivalents d'hydrogène doivent être remplacés, dans ses combinaisons, par deux équivalents de métal, telle est, en

effet, la constitution du ferrocyanure de potassium ($K^2 Fe Cy^3$), du ferrocyanure de cuivre ($Cu^2 Fe Cy^3$), etc. (1).

Or, dans le bleu de Prusse, nous retrouvons trois équivalents de ferrocyanogène combinés à du fer, il en faudrait six équivalents $29 \times 6 = 174$, et il ne s'en trouve que quatre $29 \times 4 = 116$. Mais en regardant ce fer avec MM. Laurent et Gerhart, comme ayant un poids atomique de 19.2 au lieu de 29, et en lui donnant le symbole (Feβ) *ferricum*, tout rentre dans l'ordre naturel : les quatre équivalents de fer, à l'état de sesquioxyde lors de leur combinaison, remplacent six équivalents d'hydrogène :

$$3 (H^2FeCy^3) + 2 (Fe^2O^3) = 6 HO + (2 Fe^2) 3 (FeCy^3).$$

Mais nous admettons que $4 Fe = 6 Fe\beta$, dont les poids atomiques seraient sensiblement les mêmes :

$$4 \times 29 = 116$$
$$6 \times 19.2 = 115.2$$

Dès lors, on pourra donner au bleu de Prusse la formule $3(Fe^2\beta)\ 3(Fe Cy^2)$, ou bien cette autre $2(Fe^2)\ 3(Fe Cy^3)$, ce qui est la même chose.

Quoi qu'il en soit de l'arrangement qu'affectent les molécules constituant l'atome du bleu de Prusse, et sans rejeter aucune des hypothèses faites sur sa constitution, nous le considérerons comme un sesquiferrocyanure ou, d'après Liebig, comme un ferricyanide de fer en lui donnant la formule $2(Fe^2)\ 3(Fe Cy^3)$. Cette préférence est basée sur la facilité avec laquelle on exprime, à l'aide de cette formule, les diverses réactions chimiques de ce corps. C'est ainsi, par exemple, que l'on expliquera l'action de l'acide chlorhydrique

(1) De même, je le dis en passant, le cyanure rouge dérive de l'acide *ferricyanhydrique*, acide triatomique chez lequel nous retrouvons les mêmes transformations ; le radical de ce nouveau corps étant le ferricyanogène (Fe^2Cy^6), l'acide ferricyanhydrique sera (H^3,Fe^2Cy^6), et le prussiate rouge ($K^3Fe^2Cy^6$), etc.

froid, donnant de l'acide ferrocyanhydrique et du perchlorure de fer :

$$2\,(Fe^2)\,3\,(FeCy^3) + 6\,HCl = 2\,(Fe^2Cl^3) + 3\,(H^2.FeCy^3).$$

Celle de la potasse produisant du sesquioxyde de fer et du prussiate jaune :

$$2\,(Fe^2)\,3\,(FeCy^3) + 6\,KO = 2\,(Fe^2O^3) + 3\,(K^2FeCy^3).$$

III. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

Cette substance, telle que le commerce nous la présente, est solide, inodore, insipide, plus pesante que l'eau, d'un bleu extrêmement foncé, comme veloutée quand elle est divisée, et d'un rouge de cuivre semblable à l'indigo, quand elle est sèche et en masse. Le bleu de Prusse se distingue de l'indigo, en ce que, dans celui-là, cette apparence métallique disparaît par le frottement de l'ongle, tandis que le même moyen ravive la teinte cuivrée de l'indigo. Il n'est d'ailleurs pas volatil comme l'indigo, mais décomposable par la chaleur.

Le bleu de Prusse est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ainsi que dans les acides étendus, soluble au contraire dans le tartrate d'ammoniaque. A l'air, mais à l'abri de la lumière, il ne se décompose pas, même lorsqu'on porte la température jusqu'à 100°, mais au delà, il répand une odeur prussique de plus en plus sensible, et abandonne de l'eau (9 équivalents), du cyanhydrate d'ammoniaque, et laisse comme résidu un carbure de fer.

Il prend feu à l'air au contact d'un corps en ignition, et continue à brûler comme de l'amadou, en se tranformant en sesquioxyde de fer.

Dans le vide sous l'action d'une chaleur modérée ou de la lumière, il dégage du cyanogène, laissant un résidu jaune de ferrocyanure de fer, lequel reprend la couleur bleue du bleu de Prusse à l'air, en abandonnant du sesquioxyde de fer; ce fait fut décou-

vert en 1837 par M. Chevreuil qui expliqua ainsi l'action réductrice de la lumière sur les étoffes teintes avec le bleu de Prusse qui se décolorent à la lumière et reprennent leur teinte dans l'obscurité.

$$3\,(Fe^2FeCy^3) + 3O = 3\,(2\,(Fe^2), 3\,(FeCy^3)\,) + Fe^2O^3.$$

L'acide sulfhydrique et quelques métaux, jouant le rôle de réducteurs, agissent sur le bleu de Prusse comme le fait la lumière.

Les acides minéraux étendus ne décomposent pas le bleu de Prusse; l'acide azotique en particulier lui donne cet aspect rouge cuivré que l'on recherche.

Concentré ce dernier acide le décompose. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés forment avec lui un composé blanc gélatineux régénérant du bleu de Prusse si l'on vient à étendre d'eau la liqueur. L'acide sulfurique possède en outre la propriété de pouvoir rendre, après une macération de quelques heures, le bleu de Prusse soluble dans l'acide oxalique : c'est même par ce moyen que l'on prépare l'encre bleue.

L'ammoniaque agit sur lui comme les alcalis, en mettant en liberté du sesquioxyde de fer, et donnant un cyanoferrure d'ammonium; mais on peut encore, à l'aide de ce composé, et par un procédé que je ne décrirai pas, obtenir un nouveau bleu de Prusse dit *ammoniacal* dont les propriétés diffèrent de celle du bleu de Prusse ordinaire; sa formule est la suivante :

$$3\,(FeCy)\,2\,(FeCy^3)\,3\,(AzH^3)\,9\,HO.$$

Telles sont les principales propriétés du bleu de Prusse; malgré moi j'en passe sous silence un grand nombre d'autres, mais je suis obligé de me borner.

IV. — PRÉPARATION.

1° *Procédé du Codex.*

R. Solution officinale de perchlorure de fer. . Q. v.
Ferrocyanure de potassium............. Q. s.

Etendez la solution officinale de perchlorure de fer avec trois ou quatre fois son volume d'eau distillée; versez dans la liqueur une solution saturée à froid de ferrocyanure de potassium, jusqu'à ce que celle-ci cesse de faire naître un précipité dans la première. Recueillez sur un filtre de papier le dépôt de bleu de Prusse formé; lavez-le à plusieurs reprises, puis séchez à l'étuve.

On exprime de la manière suivante ce qui se passe dans cette réaction :

$$3\,(K^2,FeCy^3) + 3\,(Fe^2Cl^3) = 2\,(Fe^2)\,3\,(FeCy^3) + 3.KCl.$$

2° *Procédé du précédent Codex.* — On faisait usage d'une solution de protosulfate de fer qu'on abandonnait à l'air pour le suroxyder, après la filtration on versait la liqueur dans une solution de cyanure jaune, on séparait le précipité obtenu, on le lavait et on le faisait sécher.

$$3\,(K^2FeCy^3) + 2\,(Fe^2O^3,3SO^3) = 6\,(KO.SO^3) + 2(Fe^2)\,3\,(FeCy^3).$$

3° *Procédé de M. Pelouze.* — Ce chimiste pour préparer le bleu de Prusse, expose à l'air le cyanide vert qu'il obtient en faisant passer du chlore jusqu'à refus, dans du cyanoferrure de potassium. La réaction est des plus simple à établir : prenons sept équivalents du cyanide vert; enlevons-lui un équivalent de cyanogène et un équivalent d'eau, il nous restera trois équivalents de bleu de Prusse.

$$7\,(Fe^3Cy^4,4HO) = 3\,\{2(Fe^2)\,3\,(FeCy^3)\,9.HO\} + Cy + HO.$$

4° *Procédé de l'industrie.* — On suit dans les arts un procédé plus économique dans la préparation du bleu de Prusse, mais

aussi le produit obtenu n'a pas la pureté de celui que le pharmacien doit employer à l'exclusion de tout autre. On fait un mélange à parties égales de potasse du commerce (carbonate impur) et d'une matière animale telle que du sang desséché ou des rognures de corne; après avoir calciné le tout jusqu'au rouge et l'avoir laissé refroidir, on le projette dans l'eau, pour se servir de la liqueur filtrée, contenant surtout du cyanure de potassium, pour précipiter une solution mixte d'alun et de sulfate de fer. Le précipité obtenu, formé surtout d'alumine et de cyanure de fer, serait blanc s'il était pur; mais il est toujours coloré en brun noirâtre par un peu de sulfure de fer : ce n'est donc que par des lavages réitérés avec de l'eau aérée et par le passage du protocyanure de fer à l'état de percyanure de fer qu'il devient bleu foncé.

Lorsqu'il est arrivé à ce point, on le met égoutter sur une table, et on le fait sécher pour en faire des pains carrés, forme sous laquelle il est vendu dans le commerce.

Voici reprentée en formules chimiques la théorie de la formation du bleu de Prusse.

Le cyanure de potassium en contact avec une partie du sulfate ferreux donne du cyanure jaune :

$$3\,(KCy) + SO^3.FeO = KO.SO^3 + K^2.FeCy^3.$$

Le cyanure jaune produit avec une autre partie du sulfate ferreux un cyanure double de potassium et de fer, dont la formule brute est $K^2\,Fe^7\,Cy^9$:

$$3\,(K^2.FeCy^3) + 4\,(FeO.SO^3) = 4\,(KO.SO^3) + K^2F^7Cy^9.$$

Sous l'action de l'air et de l'eau acidulée, on oxyde et l'on enlève K^2, en sorte qu'il ne reste plus que du bleu de Prusse pur qui, s'unissant à de l'eau, devient ($Fe^7\,Cy^9\,9HO$).

Cette théorie admise par Guibourt (*Pharmacopée raisonnée*) n'est pas la seule; d'autres chimistes admettent que le cyanure jaune

formé, soit par l'addition de sulfate de fer, soit par l'ébullition de la liqueur contenant le cyanure de potassium, dans des chaudières de fonte, se transforme en présence du sulfate ferreux en cyanoferrure de fer, de couleur blanche :

$$K^2FeCy^3 + 2\,(FeO.SO^3) = 2\,(KO.SO^3) + Fe^2.FeCy^3.$$

et que ce cyanoferrure de fer au contact de l'air abandonne du sesquioxyde de fer, et se transforme en bleu de Prusse :

$$3\,(Fe^2.FeCy^3) + O^3 = Fe^2O^3 + 2\,(Fe^2), 3\,(FeCy^3).$$

Les lavages à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, recommandés par Liebig, auraient alors pour but de dissoudre le sesquioxyde de fer.

Il me reste une chose à examiner : Pourquoi ajouter de l'alun au sulfate de fer? On y trouve un double avantage; en effet, le bleu de Prusse sera d'autant plus beau que le cyanure jaune sera plus pur, or il contient toujours du carbonate de potasse : l'alun décomposera ce sel en donnant du sulfate de potasse entraîné par les eaux de lavage, et de l'alumine précipitée qui, s'unissant au bleu de Prusse, augmentera le rendement sans altérer la couleur du produit : mais alors, n'est-il pas préférable de décomposer le carbonate de potasse par l'acide sulfurique comme on le fait en France, sans falsifier ainsi le bleu de Prusse par l'addition d'une substance étrangère ?

V. — FALSIFICATIONS.

Les substances signalées comme ayant servi à falsifier le bleu de Prusse du commerce sont : l'alumine, l'amidon, le sulfate et carbonate de chaux.

La proportion d'alumine se détermine en calcinant un poids donné de bleu de Prusse, et traitant le résidu de l'opération par deux fois son poids de potasse caustique, dans un creuset d'ar-

gent. On forme ainsi un aluminate de potasse, soluble dans l'eau, duquel on peut précipiter l'alumine en saturant la liqueur alcaline par un acide, et en versant de l'ammoniaque.

On peut purifier le bleu de Prusse de l'alumine qu'il contient en le laissant en contact avec les acides sulfurique ou chlorhydrique qui la dissolvent.

Si le produit contient de l'amidon, on le prouvera facilement en le faisant bouillir avec de l'eau ; la liqueur filtrée donnera avec la teinture d'iode la coloration intense de l'iodure d'amidon. De même que précédemment l'acide sulfurique pourra servir à dégager le bleu de Prusse de l'amidon qu'il contient, en transformant ce dernier en glycose soluble dans l'eau.

Le carbonate de chaux fera effervescence avec les acides, et la liqueur étendue, puis filtrée, donnera avec l'oxalate d'ammoniaque un abondant précipité d'oxalate de chaux.

Le bleu de Prusse contient-il du sulfate de chaux ; qu'on le fasse bouillir dans l'eau ; cette eau filtrée et additionnée de chlorure de barium, précipitera du sulfate de baryte, tandis que l'oxalate d'ammoniaque accusera la présence de la chaux.

L'incinération servira à reconnaître la falsification : la chaux révivifiée rougira le papier humide de curcuma , et bleuira le papier rouge de tournesol, si le sel calcaire était du carbonate ; tandis que les cendres traitées par l'eau bouillante donneraient après la filtration un liquide précipitant en blanc par le chlorure de barium et par l'oxalate d'ammoniaque, si le bleu de Prusse contenait du sulfate de chaux.

VI. — USAGES.

Le bleu de Prusse est peu employé en pharmacie, si ce n'est pour la préparation du cyanure de mercure ; il a été administré comme fébrifuge à la dose de quelques décigrammes , et comme utile dans certains cas de névrose.

L'industrie l'emploie au contraire en grande quantité dans la teinture et la peinture.

Je termine ici le travail que je me suis imposé, et que je soumets à l'indulgente appréciation de MM. les examinateurs ; mais il me reste encore une tâche à remplir, et, puisque l'occasion se présente, je vais m'acquitter de ce dernier devoir, en exprimant à MM. les professeurs de cette École mes sentiments de reconnaissance pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignée, et pour laquelle je leur conserverai un précieux souvenir, en appliquant dans la pratique de la carrière que je vais embrasser, les principes qu'ils se faisaient un plaisir de nous enseigner.



Vu, bon à imprimer.

Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

Vu et permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A MOURIER.

A. Parent, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue Mr-le-Prince, 31.